

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-72691

(P2023-72691A)

(43)公開日 令和5年5月24日(2023.5.24)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 B 16/00 (2006.01)	C 0 8 B 16/00	4 C 0 9 0
C 0 8 B 3/06 (2006.01)	C 0 8 B 3/06	4 L 0 3 5
D 0 1 F 2/28 (2006.01)	D 0 1 F 2/28	Z
B 3 3 Y 70/00 (2020.01)	D 0 1 F 2/28	A
B 3 3 Y 80/00 (2015.01)	B 3 3 Y 70/00	
審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全40頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号 特願2022-181146(P2022-181146)	(71)出願人 000000033
(22)出願日 令和4年11月11日(2022.11.11)	旭化成株式会社
(31)優先権主張番号 特願2021-184931(P2021-184931)	東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(32)優先日 令和3年11月12日(2021.11.12)	(74)代理人 100099759
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	弁理士 青木 篤
	(74)代理人 100123582
	弁理士 三橋 真二
	(74)代理人 100108903
	弁理士 中村 和広
	(74)代理人 100142387
	弁理士 齋藤 都子
	(74)代理人 100135895
	弁理士 三間 俊介
	(72)発明者 山崎 有亮
	東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 セルロース微細繊維及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】植物由来でありながら、セルロース微細繊維と樹脂との複合化時の樹脂の分解を抑制できることで、長期保存時の安定性に優れ、マテリアルリサイクルのように熔融混練に伴う熱履歴を複数回経ても安定である樹脂組成物を与えることができ、且つ、セルロース微細繊維に起因する装置の腐食も抑制できる、セルロース微細繊維及びその製造方法を提供する。

【解決手段】植物由来であり、セルロースと結合したハロゲンの含有量が250質量ppm以下である、セルロース微細繊維。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

植物由来であり、セルロースと結合したハロゲンの含有量が 250 質量 ppm 以下である、セルロース微細繊維。

**【請求項 2】**

植物由来であり、セルロースと結合した塩素の含有量が 250 質量 ppm 以下である、セルロース微細繊維。

**【請求項 3】**

白色度が 50% 以上である、請求項 1 又は 2 に記載のセルロース微細繊維。

**【請求項 4】**

請求項 1 に記載のセルロース微細繊維の製造方法であって、セルロースと結合したハロゲンの含有量が 300 質量 ppm 以下であるセルロース原料を解繊する工程を含む、セルロース微細繊維の製造方法。

10

**【請求項 5】**

請求項 2 に記載のセルロース微細繊維の製造方法であって、セルロースと結合した塩素の含有量が 300 質量 ppm 以下であるセルロース原料を解繊する工程を含む、セルロース微細繊維の製造方法。

**【請求項 6】**

前記セルロース原料が化学修飾物である、請求項 4 又は 5 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

20

**【請求項 7】**

前記化学修飾物がアセチル化物である、請求項 6 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

**【請求項 8】**

前記セルロース原料がコットン由来である、請求項 4 又は 5 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

**【請求項 9】**

前記解繊がディスクリファイナーによる叩解処理である、請求項 4 又は 5 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

**【請求項 10】**

請求項 1 又は 2 に記載のセルロース微細繊維と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

30

**【請求項 11】**

請求項 4 又は 5 に記載の方法でセルロース微細繊維を得る工程と、前記セルロース微細繊維と樹脂とを混合して樹脂組成物を得る工程と、を含む、樹脂組成物の製造方法。

**【請求項 12】**

請求項 10 に記載の樹脂組成物を成形してなる、成形体。

**【請求項 13】**

異形押出成形体である、請求項 12 に記載の成形体。

**【請求項 14】**

異形押出成形体の製造方法であって、請求項 10 に記載の樹脂組成物を異形押出する工程を含む、方法。

40

**【請求項 15】**

請求項 10 に記載の樹脂組成物で構成されている、3D プリント用造形材料。

**【請求項 16】**

フィラメント又は粉体の形態を有する、請求項 15 に記載の 3D プリント用造形材料。

**【請求項 17】**

請求項 10 に記載の樹脂組成物又は請求項 15 に記載の 3D プリント用造形材料を 3D プリンターにより造形してなる、造形物。

**【請求項 18】**

50

造形物の製造方法であって、

請求項 10 に記載の樹脂組成物又は請求項 15 に記載の 3D プリント用造形材料を 3D プリンターにより造形する工程を含む、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、セルロース微細繊維及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

セルロース微細繊維は、近年、環境保護の観点から、また、種々の特徴のある性能発現の観点から、広範囲な用途で活用可能な植物資源として利用されている。例えば、表面を化学修飾したセルロース微細繊維は、繊維自体の特性として高弾性率であり、かつ熱寸法安定性に優れ、樹脂との界面形成にも優れるので、例えば自動車用コンポジット用フィラーや、繊維強化プラスチック用の芯材として注目されている。しかしながら、セルロース微細繊維を得るには特殊で煩雑な工程が必要となるため、安定して安価にセルロース微細繊維を製造するには課題が多い。

10

【0003】

特許文献 1 には、リグノセルロースを化学修飾し、溶融樹脂に添加した後、混練しつつ微細化（解繊）する方法が記載されている。

【0004】

特許文献 2 には、平均繊維径 0.1 μm 以上、平均繊維長 0.02 ~ 3.0 mm、且つフィブリル化率 1.0 % 以上である繊維状セルロースが記載されており、これに疎水化処理を施した後、樹脂に配合することで繊維状セルロース複合樹脂の曲げ弾性率を高める技術が記載されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】国際公開第 2016 / 148233 号

【特許文献 2】国際公開第 2019 / 230573 号

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、植物由来のセルロース微細繊維を樹脂と複合化する際、セルロース微細繊維の存在が、樹脂の分解、及び、混練装置、成型装置等の装置の内部の腐食という問題を招く場合があった。特許文献 1 及び 2 に記載される技術は、植物由来であってよいセルロース原料を用いるものであるが上記の問題には対処していない。このように、従来技術では、装置の腐食なく製造でき且つ樹脂組成物に優れた特性を付与できる植物由来のセルロース微細繊維について未だ十分に検討されていない。

【0007】

本発明は、上記の課題を解決し、植物由来でありながら、セルロース微細繊維と樹脂との複合化時の樹脂の分解を抑制できることで、長期保存時の安定性に優れ、マテリアルリサイクルのように溶融混練に伴う熱履歴を複数回経ても安定である樹脂組成物を与えることができ、且つ、セルロース微細繊維に起因する装置の腐食も抑制できる、セルロース微細繊維及びその製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本開示の構成によれば当該課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、本開示は、以下の項目を含む。

【0009】

50

[ 1 ]

植物由来であり、セルロースと結合したハロゲンの含有量が 2 5 0 質量 p p m 以下である、セルロース微細繊維。

[ 2 ]

植物由来であり、セルロースと結合した塩素の含有量が 2 5 0 質量 p p m 以下である、セルロース微細繊維。

[ 3 ]

白色度が 5 0 % 以上である、項目 1 又は 2 に記載のセルロース微細繊維。

[ 4 ]

項目 1 に記載のセルロース微細繊維の製造方法であって、セルロースと結合したハロゲンの含有量が 3 0 0 質量 p p m 以下であるセルロース原料を解繊する工程を含む、セルロース微細繊維の製造方法。

[ 5 ]

項目 2 に記載のセルロース微細繊維の製造方法であって、セルロースと結合した塩素の含有量が 3 0 0 質量 p p m 以下であるセルロース原料を解繊する工程を含む、セルロース微細繊維の製造方法。

[ 6 ]

前記セルロース原料が化学修飾物である、項目 4 又は 5 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

[ 7 ]

前記化学修飾物がアセチル化物である、項目 6 に記載のセルロース微細繊維の製造方法。

[ 8 ]

前記セルロース原料がコットン由来である、項目 4 ~ 6 のいずれかに記載のセルロース微細繊維の製造方法。

[ 9 ]

前記解繊がディスクリファイナーによる叩解処理である、項目 4 ~ 8 のいずれかに記載のセルロース微細繊維の製造方法。

[ 1 0 ]

項目 1 ~ 3 のいずれかに記載のセルロース微細繊維と、樹脂とを含む、樹脂組成物。

[ 1 1 ]

項目 4 ~ 9 のいずれかに記載の方法でセルロース微細繊維を得る工程と、前記セルロース微細繊維と樹脂とを混合して樹脂組成物を得る工程と、を含む、樹脂組成物の製造方法。

[ 1 2 ]

項目 1 0 に記載の樹脂組成物を成形してなる、成形体。

[ 1 3 ]

異形押出成形体である、項目 1 2 に記載の成形体。

[ 1 4 ]

異形押出成形体の製造方法であって、項目 1 0 に記載の樹脂組成物を異形押出する工程を含む、方法。

[ 1 5 ]

項目 1 0 に記載の樹脂組成物で構成されている、3 D プリント用造形材料。

[ 1 6 ]

フィラメント又は粉体の形態を有する、項目 1 5 に記載の 3 D プリント用造形材料。

[ 1 7 ]

項目 1 0 に記載の樹脂組成物又は項目 1 5 若しくは 1 6 に記載の 3 D プリント用造形材料を 3 D プリンターにより造形してなる、造形物。

[ 1 8 ]

造形物の製造方法であって、

10

20

30

40

50

項目 10 に記載の樹脂組成物又は項目 15 若しくは 16 に記載の 3D プリント用造形材料を 3D プリンターにより造形する工程を含む、方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明の一態様によれば、植物由来でありながら、セルロース微細繊維と樹脂との複合化時の樹脂の分解を抑制できることで、長期保存時の安定性に優れ、マテリアルリサイクルのように溶融混練に伴う熱履歴を複数回経ても安定である樹脂組成物を与えることができ、且つ、セルロース微細繊維に起因する装置の腐食も抑制できる、セルロース微細繊維及びその製造方法が提供され得る。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図 1】 ディスクリファイナーの刃及び溝の配置例について説明する図である。

【図 2】 ディスクリファイナーの刃幅、溝幅及び刃間距離について説明する図である。

【図 3】 実施例 11 ~ 13 で用いた単軸押出機のダイス断面形状を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の態様について例示して説明するが、本発明はこれらの態様に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0013】

<セルロース微細繊維>

本実施形態のセルロース微細繊維とは、未修飾のセルロース微細繊維と、化学修飾されたセルロース微細繊維の両方を含む。

【0014】

本実施形態のセルロース微細繊維においては、セルロースと結合したハロゲンの含有量が 250 質量 ppm 以下である。一態様に係るセルロース微細繊維においては、セルロースと結合した塩素の含有量が 250 質量 ppm 以下である。本開示で、セルロース微細繊維中の、セルロースと結合したハロゲン（一態様において塩素）の含有量とは、セルロース微細繊維を下記の [浸漬・濾過処理] に供した後のハロゲン含有量（一態様において塩素含有量）を意味する。また本開示で、ハロゲン（一態様において塩素）の含有量は、下記の [ハロゲン含有量測定] に従って測定される値である。セルロースと結合したハロゲン（一態様において塩素）の含有量が上記範囲にあることで、セルロース微細繊維と樹脂とを複合化する際の樹脂の分解を抑制できるため、長期保存時の安定性に優れ、マテリアルリサイクルのように溶融混練に伴う熱履歴を複数回経ても安定な樹脂組成物を得ることができる。また上記範囲のハロゲン含有量（一態様において塩素含有量）は、混練装置、成型装置等の装置内部の腐食の抑制にも有利である。

【0015】

セルロース微細繊維中にハロゲンが混在している場合、当該ハロゲンは、セルロースに対し、化学的又は物理的な結合によって強固に結び付いていることがある。一態様においては、セルロース微細繊維を、本開示の [浸漬・濾過処理] のように、一旦純水中に 25 で 48 時間浸漬した後、濾過乾燥するという処理を行った際に、処理前の 80 質量% 以上がセルロース微細繊維中に残存し得る。このようなハロゲンは、セルロースとの強固な結び付きに起因して、セルロース微細繊維を樹脂と複合化する際にも残存し続け、樹脂の分解、装置の腐食等の不都合を招来する。本実施形態のセルロース微細繊維は、セルロースと強固に結び付いているハロゲンの含有量が少ないという特徴を有するところ、その指標として、本開示の [浸漬・濾過処理] に従った処理後にセルロース微細繊維中になお残存しているハロゲンの含有量を用いる。

【0016】

[浸漬・濾過処理]

セルロース微細繊維を純水中で、25 及び 48 時間にて浸漬処理する。具体的には、セルロース微細繊維を全容量 200 mL のガラス製ビーカー中に固形分 2 質量% で純水に

10

20

30

40

50

浸漬し、3 - 1 モーター（HEIDON 製 BL - 600 型、SUS 製プロペラ翼、100 rpm）で1時間攪拌後に静置する。次いで、テフロン（登録商標）製メンブレンフィルター（目開き1 $\mu$ m）を用いて減圧濾過し、目付10 g / m<sup>2</sup>のシートを作製し、70の通風オープン中で水分10質量%以下になるまで濾過乾燥を行って、処理後セルロース微細繊維を得る。ここで、水分量は以下の方法で測定される。セルロース試料2.00 gをガラス製秤量ビンに導入し、60 で15時間、その後、105 で2時間乾燥し、デシケータ内で恒量した後、重量を測定し以下の式で求める。水分量（質量%）=（乾燥前の試料重量 - 乾燥後の試料重量）/（乾燥前の試料重量） $\times$  100

## 【0017】

## [ハロゲン含有量測定]

石英製の試料ポートに、上記の処理後セルロース微細繊維を50 mg量りとり。試料ポートを電気炉（株式会社三菱化学アナリティック製）にセットし1000 で燃焼する。燃焼により発生したガスは、冷却部を経て常温となり、フッ素樹脂製のチューブを通して吸収液（吸収液は、酒石酸イオン10 mg / L、過酸化水素600 mg / L、炭酸ナトリウム2.7 mmol / L、炭酸水素ナトリウム0.3 mmol / Lをイオン交換水に溶解したもの）にバブリングされる。この吸収液をフッ素樹脂製のチューブを通してイオンクロマト分析装置（THERMO FISHER 製 INTEGRION CT型）を使用してハロゲンを定量する。この際、前述の測定で得た水分量を処理後セルロース微細繊維から差し引く。最終的に、処理後セルロース微細繊維の乾燥質量（すなわち水を含まない状態）あたりに換算した値（質量 ppm）を、本実施形態のセルロースと結合したハロゲンの含有量とする。

## 【0018】

本実施形態のセルロース微細繊維が含み得るハロゲンは、一態様において、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、及び/又はアスタチンを含む化合物（すなわちハロゲン化合物）の形態であってよい。ハロゲン化合物は、ハロゲン化物（すなわち、ハロゲンとそれより電気陰性度の低い元素との化合物）、ハロゲン塩等であってよく、無機ハロゲン化合物であっても有機ハロゲン化合物であってもよい。セルロース原料の製造工程における漂白等を勘案すると、セルロース微細繊維は、ハロゲンの中でも、フッ素及び/又は塩素を含む場合が多く、塩素を含む場合が特に多い。ハロゲン含有量（一態様において塩素含有量）が多いセルロース原料を用いる場合には、セルロース微細繊維の製造工程においてハロゲン含有量（一態様において塩素含有量）を低減させることによる利点がより顕著である。

## 【0019】

セルロース微細繊維は、一態様において、化学修飾されたセルロース微細繊維である。本開示で、化学修飾されたセルロース微細繊維とは、セルロース繊維に存在するセルロース分子の骨格におけるグルコピラノース単位に含まれる三つの水酸基のうち少なくとも一部が化学修飾されているセルロース微細繊維を意味する。ここでいう一部とは、グルコピラノース単位が複数重合したセルロース構造のうち、少なくとも一つのグルコピラノース単位の少なくとも一つの水酸基が化学修飾されていることを示す。典型的な態様において、セルロース全体は化学修飾されておらず、化学修飾セルロース微細繊維は化学修飾前のセルロースの結晶構造を保持している。例えば、X線回折（XRD）で分析したときに、セルロースI型の結晶構造を確認できる。

## 【0020】

## (セルロース原料)

セルロース原料は、植物由来であり、針葉樹チップ、広葉樹チップ、或いは非木材系セルロース原料（コットン由来、麻由来、バガス由来、ケナフ由来、竹由来、ワラ由来など）が使用できるが、I型結晶化度の高いセルロース原料を用いることが好ましい。

## 【0021】

また、セルロース微細繊維を樹脂に複合化する際の熱による変色及び物性低下を抑制するために、本実施形態のセルロース原料の構成糖分析によるグルコース含有率は、90質量%以上であることが好ましく、91質量%以上であることがより好ましく、93質量%

10

20

30

40

50

以上であることがさらに好ましい。グルコース含有率の上限は特に限定されないが、セルロース原料の収穫時若しくは精製工程、又はセルロース微細繊維の製造工程にて混入し得る不純物（例えば多糖類以外の成分、例えば油脂成分、各種コンタミ成分等）の限界を考慮すると、99.5質量%以下であることが好ましい。セルロース原料において、グルコース含有率が高いことは、通常はセルロース純度が高いことを表す。高セルロース純度のセルロース原料を用いて得られるセルロース微細繊維は、弾性率及び耐熱性を低下させる成分であるリグニン及びヘミセルロース等の量が少ないという利点を有する。

#### 【0022】

構成糖分析におけるグルコース含有率の測定方法は以下の通りである。構成糖分析は米エネルギー省の国立再生可能エネルギー研究所の分析手順（Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D.: Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA, 2008.）により行うことができる。試料200mgに72%硫酸を3ml加えて、30℃で1時間膨潤させたのち、純水84mlで125mlの耐圧ビンに流し込み、120℃で1時間加水分解させる。その後、1G-3ガラスフィルター（105℃で恒量したもの）で熱いうちに吸引濾過し、固液分離後、濾液を100mlに定容し、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）（FL検出法）にて構成糖を定量することができる。

10

#### 【0023】

精製セルロース原料としては、前述のセルロース原料、例えば針葉樹チップ、広葉樹チップ、或いは非木材系セルロース原料（コットン由来、麻由来、バガス由来、ケナフ由来、竹由来、ワラ由来など）から、蒸解処理による脱リグニン、及びヘミセルロース除去を目的とした精製工程及び漂白工程を経て得られる、精製パルプ又は綿状精製物を使用することができる。さらに、再生セルロース繊維のカット糸、及びエレクトロスピンニング法により得られた再生セルロースのカット糸も、精製セルロース原料として使用することができる。セルロース原料の種類に応じて適切な精製処理の条件（例えば、蒸解温度、蒸解時のアルカリ濃度、漂白剤濃度、又は漂白時間）を設定し、高いセルロース純度を保持する精製セルロース繊維を製造し、原料として使用するのが好ましい。

20

#### 【0024】

これらの中でも、高いセルロース純度、工業的な入手容易性、及び品質の安定性の観点から、コットン（コットンリント又はコットンリント）由来のセルロース原料が好ましく、コットンリントパルプが特に好ましい。

30

#### 【0025】

昨今のサステナブル社会実現の要求から、セルロース原料としては、リサイクルコットン、リサイクル木材等のリサイクル材を使用することも可能である。ここでいうリサイクルコットンとは、紡績工場及び縫製工場で廃棄されていた綿の裁断くず及び落ち綿を集め、破砕して作った繊維、一旦、布、衣類等の形態に調製されたコットンを破砕して得られた繊維等のことをいう。また、リサイクル木材とは、製材工場等の残材、建設発生木材、間伐材・林地残材等をチップ化し、常法によりパルプ化したものをいう。本実施形態のセルロース原料としては、上述のリサイクル材のなかでも、リサイクルコットンが好ましい。

40

#### 【0026】

さらに、セルロース原料又は上述した精製セルロース原料（例えば精製パルプ）をさらに水中に浸漬して100℃以上の温度で熱処理を行うこと、及び、セルロース原料又は上述した精製セルロース原料を水酸化ナトリウム水溶液のような強アルカリ水溶液（アルカリ濃度：1質量%～10質量%）の中に浸漬して0～60分の範囲で一定時間静置又は攪拌を行い、その後水洗を繰り返すアルカリ処理を行うことは、セルロース原料中の八口ゲン含有量を低下させる上で有効である。

#### 【0027】

また、セルロース原料又は上述した精製セルロース原料をさらに水中に浸漬して35

50

～ 55 の範囲でキシラーゼ、マンナーゼのようなヘミセルロース分解酵素又はセルラーゼを作用させた酵素処理を行うことも、高純度の精製セルロース原料を得るために有効であり得る。

【 0 0 2 8 】

特に、上述の熱処理、アルカリ処理及び酵素処理のうち複数の処理を組み合わせることは、より高純度の精製セルロース原料を得るために有効であり得る。これらの処理は、微細化処理の負荷を軽減するだけでなく、セルロース原料を構成するマイクロフィブリルの表面及び間隙に存在するリグニン及びヘミセルロースなどの不純物成分を水相へ排出し、その結果、精製セルロース原料のセルロース純度を高める効果もあるため、顕著に有効であり得る。

10

【 0 0 2 9 】

構成糖分析によるグルコース含有率は、セルロース原料に限らず、セルロース微細繊維においても高いことが好ましい。セルロース微細繊維のグルコース含有率は、好ましくは85質量%以上、より好ましくは90質量%以上であり、上限は特に限定されないが、一態様において99.5質量%以下である。

【 0 0 3 0 】

(セルロース微細繊維の白色度)

本実施形態のセルロース微細繊維は、白色度が50%以上であることが好ましい。ここでいう白色度は、分光白色度計・色差計(日本電色工業株式会社製PF700型)を使用し、「紙・板紙及びパルプのISO白色度拡散青色光反射率の測定方法(JIS P 8148、ISO 2470)」で測定される値のことをいう。セルロース原料又はセルロース微細繊維がシート状で得られる場合、これらをそのまま測定に供する。一方、湿潤状態の場合は、セルロース原料又はセルロース微細繊維を目付け50g/m<sup>2</sup>以上となるように、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製メンブレンフィルターを備えた吸引濾過装置で抄紙し、80で平衡水分になるまで乾燥して、セルロースシートを作製し、これを用いて、上述の装置で白色度の測定を行う。白色度が高いほど、セルロース微細繊維は耐熱性に優れるため、樹脂と熔融混練で複合化して得られる樹脂組成物をメカニカルリサイクルした際の強度、弾性率、及び寸法安定性が向上するため好ましい。セルロース微細繊維の白色度は、より好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、格段に好ましくは90%以上であり、最も好ましくは95%以上である。この値が大きいほど本実施形態の効果が高まるため上限は限定されないが、実質的に得られる範囲としては99%以下が好ましい。

20

30

【 0 0 3 1 】

(セルロース原料の白色度)

上述のセルロース微細繊維の白色度を達成するため、セルロース原料は、解繊処理に先立って漂白処理等を施されることが好ましい。本実施形態の解繊工程では、白色度が大きく低下することはないので、解繊に供されるセルロース原料の白色度は、セルロース微細繊維の白色度と一致する。すなわち、セルロース原料の白色度は、50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上であり、さらに好ましくは70%以上であり、特に好ましくは80%以上であり、格段に好ましくは90%以上であり、最も好ましくは95%以上である。この値が大きいほど本実施形態の効果が高まるため上限は限定されないが、実質的に得られる範囲としては99%以下が好ましい。

40

【 0 0 3 2 】

(セルロース原料のハロゲン含有量)

上述のセルロース微細繊維の白色度を達成する観点から、解繊に供されるセルロース原料における、セルロースと結合したハロゲンの含有量(一態様において塩素含有量)は、好ましくは、300質量ppm以下、より好ましくは250質量ppm以下、更に好ましくは200質量ppm以下、特に好ましくは150質量ppm以下、格段に好ましくは100質量ppm以下である。セルロースと結合したハロゲンの含有量(一態様において塩素含有量)は少ない程望ましいが、セルロース繊維の製造効率の観点から、一態様におい

50

て、10質量ppm以上、又は25質量ppm以上であってもよい。なお上記ハロゲン含有量は、セルロース微細繊維について前述したのと同様の方法で測定される、セルロース原料の乾燥質量あたりの量である。

【0033】

(セルロース原料の漂白方法)

一態様において、セルロース原料の漂白方法としては、塩素処理、アルカリ抽出処理、ハイポクロライト処理、二酸化塩素処理、酸素漂白処理、過酸化水素漂白処理、及びオゾン漂白処理からなる群から選ばれる1つ以上を用いることができる。

【0034】

塩素処理(以下、「C」処理ともいう。)は、塩素ガスを用いた漂白方法であり、植物由来のセルロース原料(典型的には未晒パルプ)中のリグニンを塩素化することでリグニンを可溶化する処理である。

【0035】

アルカリ抽出処理(以下、「E」処理ともいう。)は、アルカリ可溶の塩素化リグニンをアルカリ(苛性ソーダ等)によって溶解抽出する処理である。

【0036】

ハイポクロライト処理(以下、「H」処理ともいう。)は、次亜塩素酸ナトリウムにより、セルロース及びヘミセルロース等の炭水化物を漂白する処理である。

【0037】

二酸化塩素処理(以下、「D」処理ともいう。)は、二酸化塩素を用いて、炭水化物を崩壊させることなくリグニンを選択的に分解除去する処理である。

【0038】

酸素漂白処理(以下、「O」処理ともいう。)は、酸素によるリグニンの酸化分解と抽出を行う処理である。

【0039】

過酸化水素漂白処理(以下、「P」処理ともいう。)は、過酸化水素によるリグニンの酸化分解と抽出を行う処理である。

【0040】

オゾン漂白処理(以下、「Z」処理ともいう。)は、オゾンによるリグニンの酸化分解と抽出を行う処理である。

【0041】

漂白方法の有効な組み合わせとしては、CEH処理、CEHH処理、CEHD処理、CEHED処理、CEHDED処理、及びCEDEED処理が挙げられる。なお、これらのアルファベットの配列は各処理のシーケンスを示すが、目的に応じて順番を入れ替えてよい。さらに、塩素処理で使用する塩素の一部を二酸化塩素で置換したC/D処理(ここで、「/」はこれを挟む両処理を同時に行うことを意味する。)、及び上記のシーケンス処理中のCをC/Dに代替した処理、E処理時のアルカリの強化のために、酸素又は過酸化水素を少量添加した、E/O処理又はE/P処理、及び上記のシーケンス処理中のEをE/O処理又はE/P処理に代替した処理、E/O処理又はE/P処理にさらに酸素を添加した処理、及び上記のシーケンス処理中のEをE/OH処理に代替した処理等が挙げられ、用途及び目的に合わせて適宜組み合わせることができる。

【0042】

上記に代えて、同等のECF(Elemental Chlorine Free、すなわちD-E/O-D-D、E/O-E-D-P)処理、TCF(Total Chlorine Free、すなわちE/OP-Z-P)処理等も用いることができる。

【0043】

セルロース原料中のハロゲン濃度(一態様において塩素濃度)を減らすためには、極力塩素を使わない処理が好ましく、この観点から、アルカリ抽出処理、酸素処理、オゾン処理、二酸化塩素処理、ハイポクロライト処理、又はこれらを組み合わせた処理、ECF処理、又はTCF処理が好ましい。セルロース原料の重合度、すなわち強度を維持しつつ高

10

20

30

40

50

い白色度を達成するには、アルカリ抽出処理、オゾン処理、ECF処理、又はTCF処理が好ましく、なかでもECF処理、又はTCF処理がより好ましい。

【0044】

(セルロース原料の繊維長分布)

一態様において、セルロース原料は、繊維形状自動分析計における、平均繊維長(具体的には後述の長さ加重平均繊維長)が3mm以下であり、及び/又は、繊維長が3mm以上の繊維の数割合が20%以下である。セルロース原料が特定の繊維長分布を有することで、解繊工程(例えば、ディスクリファイナー又は高圧ホモジナイザー等を使用する叩解)の際に、微細化又は叩解部のエネルギー伝達が良好になり、更に詰まりが発生しにくい。そのため、セルロースが比較的高濃度である場合にも安定した解繊処理が達成される。

10

【0045】

平均繊維長は、より好ましくは2.5mm以下であり、さらに好ましくは2.0mm以下であり、特に好ましくは1.6mm以下である。この平均繊維長は小さいほど上記の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、叩解処理後のセルロース微細繊維を樹脂ファイバーとして使用する際の機械特性を考慮すると0.1mm以上が好ましく、0.5mm以上がより好ましい。

【0046】

繊維長が3mm以上の繊維の数割合は、より好ましくは15%以下であり、さらに好ましくは10%以下である。この値が小さいほど上記の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、現実的な前処理で得られる範囲としては0.5%以上が好ましく、1%以上

20

【0047】

上述のセルロース原料の繊維長は、繊維形状自動分析計(Techpap社製MorphiNeo)を用いて測定できる。以下に測定手順を説明する。

【0048】

セルロース原料を純水に分散し、1Lの水分散体を用意する。ここで、セルロース原料の固形分濃度は0.003~0.005質量%とする。なお、希釈前のセルロース原料が2質量%未満の水分散体である場合には、スパチュラ等で簡易的に混ぜるだけで良いが、2質量%以上の水分散体、含水ケーキ若しくは粉末状等である場合には、高せん断ホモジナイザー(IKA製、商品名「ウルトララックスT18」)を用い処理条件：回転数25,000rpm×5分間で分散処理を行う。水以外の媒体に分散されている場合、高せん断ホモジナイザー(IKA製、商品名「ウルトララックスT18」)を用い処理条件：回転数25,000rpm×5分間で、充分量の純水中に分散処理を行ったのち、吸引濾過等の手段で、媒体を除去、再度、高せん断ホモジナイザー(IKA製、商品名「ウルトララックスT18」)を用い純水中に、処理条件：回転数25,000rpm×5分間で、固形分濃度0.003~0.005質量%となるように分散処理を行うことで、媒体を水に置換する。

30

【0049】

次に、上記で調製した水分散体をオートサンプラーに供し、測定を行う。得られた測定結果をtxt形式(又はcsv形式)で出力し、測定結果より各形状パラメータを抽出、又は算出する。なお、各パラメータは測定結果のうち次の値を利用するものとする。

40

【0050】

1)長さ加重平均繊維長: Mean length-weighted Length [μm]

2)繊維長3mm以上の繊維の割合: 1)の繊維長分布のヒストグラムから、全繊維に占める繊維長3mm以上の繊維の本数の割合を以下の式から算出する。

繊維長3mm以上の繊維の割合(%) = 繊維長3mm以上の繊維の本数 / 全測定本数 × 100

3)平均繊維径: Mean fiber width [μm]

【0051】

50

## (セルロース原料の前処理)

本実施形態のセルロース原料は、その繊維長を特定の範囲に制御するために、粉碎、磨砕、及び分級から選ばれる1つ以上前処理を施された後、解繊（例えば叩解処理）に用いてよい。一態様に係る前処理は、平均繊維長が3mm超であり、且つ繊維長3mm以上の繊維の数割合が20%超であるセルロース原料から、平均繊維長が3mm以下、及び/又は、繊維長3mm以上の繊維の数割合が20%以下である前処理済セルロース原料を生成する処理である。

## 【0052】

本実施形態の粉碎処理とは、セルロース原料を乾式で粉碎する処理であり、粉碎機として、粗粉碎機、中間粉碎機、微粉碎機などを用いることができる。

10

## 【0053】

粗粉碎機としては、ジョークラッシャー（すなわち、固定板と可動板との間に原料を噛み込み、強力な圧縮力で破砕する粉碎機）、ジャイレトリクラッシャー（すなわち、固定されたコーンケーブと偏心回転運動するマントルとの間に原料を噛み込み、圧縮力で破砕する粉碎機）、インパクトクラッシャー（すなわち、高速回転する円筒形ローターに取り付けた衝撃刃により原料を打撃粉碎し、原料をさらに反発板に高速度で当てることで打撃粉碎する粉碎機）等が挙げられる。

## 【0054】

中間粉碎機としては、ロールクラッシャー（すなわち、円筒形の水平ロールを複数設置し、これらの間隙に原料を通し、回転方向及び回転速度の異なる2本のロールの圧力によって粉碎する粉碎機）、エッジランナー（すなわち、水平円盤上で、直径の大きい重さのある2本のローラーを転動させて圧縮及びせん断を行い、原料の粉碎、混合及び混練を行う粉碎機）、ディスクインテグレーター（すなわち、鋼製の2つのケージ型ローターを、同心軸の周囲に反対方向に回転させ、内側ローターから供給される原料に遠心力及び回転作用により衝撃力を与えて粉碎する粉碎機）、SAG（Semi-Autogenous Grinding mill、準自生粉碎）ミル、自生粉碎ミル等が挙げられる。

20

## 【0055】

SAGミルとは、粉碎に大きな石と金属ボールとの両方を用いる粉碎機である。SAGミルには、通常、6～15%が帯電している最も小さなボールが用いられる。ドラムの回転により、中の大きな石と鉄のボールとが投げ上げられ、物体と衝突して粉碎される。このとき、これらは摩擦によってさらに小さな粒径になる。SAGミルは、その直径の大きさと筒の短さが特徴であり、ミルの内部には物体を混合するための板が配列されている。

30

## 【0056】

自生粉碎ミル（ROM（Run of Mine）ミルともいう。）においては、回転するドラムによって大きい石が投げ上げられ、石同士が衝突して粒子を圧縮する。上述のSAGミルと原理は類似するが、金属ボールは用いられない点で異なる。

## 【0057】

微粉碎機としては、スクリーン型（スクリーンミル）、回転盤型、軸流型、ボールミル型の各粉碎機、ロッドミル、ジェットミル等が挙げられる。

## 【0058】

ボールミル型粉碎機においては、水平又は若干傾斜して回転するシリンダーの内部に、通常、砂又は金属ボールが詰められ、ボールとの衝突及び摩擦によって粉碎が行われる。シリンダーの一方から被粉碎物を供給し、もう一方から粉碎生成物を排出する。

40

## 【0059】

ロッドミルは、ボールミルとほぼ同様の構造を有するが、粉碎媒体として、ボールではなくロッド（金属製の円柱）を使用する。回転するドラム（胴体）によって、被粉碎物にロッドの衝撃が与えられることで粉碎される。ボールミルに比べて過粉碎されにくく、比較的均一な粒度の粉碎生成物が得られる。

## 【0060】

ジェットミルにおいては、圧縮エアを利用して超音速気流を発生させることで被粉碎物

50

を粉碎する。ジェットミルには、スパイラル状にジェットノズルが並べられたパンケーキ型と、ジェットノズルの超音速気流を衝突板に噴射する衝突型とがある。

【0061】

本実施形態のセルロース原料の処理には、上記の中でも中間粉碎機又は微粉碎機が好ましく、より好ましくは微粉碎機である。微粉碎機の中でも、スクリーン型が処理能力の点で優れるため好ましい。

【0062】

次に、本実施形態の磨砕処理とは、セルロース原料を水系媒体に分散し、その水分散体に粉碎処理を施す処理であり、湿式である点で本実施形態の粉碎処理とは区別される。水系媒体としては、水そのもの、又は、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ピロリドン系溶媒等のうち1種以上である有機溶媒と、水との混合媒体が挙げられる。上述の有機溶媒と水との混合物における有機溶媒の配合率は、好ましくは50質量%未満であり、より好ましくは30質量%以下であり、特に好ましくは20質量%以下である。水比率が高いほど磨砕性が優れ、有機溶媒比率が高いほど磨砕後の乾燥工程における微細繊維の凝集が抑制される。したがって、有機溶媒の比率は、磨砕性と凝集抑制とのバランスに鑑みて設定されることが好ましい。本実施形態で使用できる磨砕機としては、回転式石臼、擂潰機、プラネタリーミキサー、一軸押し出し機、二軸押し出し機、ビーズミル等が挙げられる。

【0063】

ビーズミルは、ビーズを用いて粉体をナノ分散又は微粉碎する媒体攪拌粉碎機である。粉碎室(ベッセル)中に、被処理物及びビーズ(メディア)を入れ、攪拌機構で高速回転して遠心力によってビーズにエネルギーを付与し、砕料粒子をずり応力、せん断応力、摩擦力、及び衝撃力によって粉碎する。

【0064】

これらの磨砕機の中でも、回転式石臼、擂潰機、又はプラネタリーミキサーが、繊維長分布の調整性に優れるため好ましい。また、磨砕に用いられる水分散体中のセルロース濃度は、50質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、20質量%以下が特に好ましい。下限としては、磨砕の効率を考慮すると1質量%以上が好ましく、2質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上が特に好ましい。

【0065】

さらに、本実施形態の分級処理とは、セルロース原料の繊維長を揃えることを目的に、繊維長によって分ける操作のことであり、乾式分級及び湿式分級のいずれの方法も用いることができる。乾式分級としては、重力場分級、慣性力場分級、及び遠心力場分級(自然渦流型、若しくは強制渦流型)が挙げられ、湿式分級としては、重力場分級、遠心力場分級(自由渦型)、及び遠心力場分級(強制渦型)が挙げられ、いずれも使用可能である。また、ふるい、スクリーン、ワイヤー(エッジワイヤー)、ネット等の目開きを利用した分級、及び遠心分離による分級も使用できる。生産効率を考慮すると目開きを利用した分級が好ましく、なかでも、乾式のサイクロン若しくはスクリーン、又は湿式のスクリーン若しくはエッジワイヤーを用いることがより好ましく、湿式のスクリーン若しくはエッジワイヤーを用いることがさらに好ましく、湿式のエッジワイヤーを用いることが特に好ましい。

【0066】

(セルロース原料の化学修飾)

本実施形態のセルロース原料は、解繊前の状態(一態様においてパルプの状態)で化学修飾し、次いで後述の解繊処理を施すことが好ましい。また、解繊前に前処理を行う場合、この化学修飾は、前処理前に施すことも可能であるが、前処理後に施す方が容易であり好ましい。

【0067】

10

20

30

40

50

化学修飾の方法としては、エステル化、エーテル化、及びウレタン化が挙げられるが、エステル化が好ましい。中でも酢酸エステル化（アセチル化）、プロピオン酸エステル化、ペンタン酸（吉草酸）エステル化、ヘキサン酸（カプロン酸）エステル化等の飽和モノカルボン酸エステル化が好ましい。その中でも、化学修飾後のセルロース微細繊維の耐熱性から、酢酸エステル化（アセチル化）が好ましいが、フタル酸エステル化等のジカルボン酸を用いたエステル化でもよい。化学修飾には、飽和カルボン酸又はその酸無水物若しくは酸塩化物、又は、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の飽和モノカルボン酸ビニル、などを用いる一般的なエステル化反応法を用いることができる。

#### 【0068】

セルロース原料を解繊前の形態で化学修飾する場合は、セルロース原料内部の繊維表面まで化学修飾させるために、セルロース原料を良好に膨潤させる溶媒中で化学修飾することが好ましい。セルロース原料を良好に膨潤させる溶媒は、一態様において、非プロトン性の極性溶媒であり、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N,N-ジメチルアセトアミド（DMAc）、及びこれらのいずれかの混合物が好ましい。

10

#### 【0069】

（セルロース微細繊維の化学修飾）

別の一態様において、セルロースを微細繊維化した後に化学修飾してもよい。この場合、セルロース微細繊維を吸引濾過などにより濃縮し、湿潤状態のケーキとした後、溶媒に希釈分散して化学修飾する。化学修飾の方法は、セルロース原料の化学修飾と同様であってよい。

20

#### 【0070】

但し、セルロース微細繊維を化学修飾する際、乾燥させすぎるとセルロース微細繊維の凝集が起こるため、固形分濃度としては30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。一方、エステル化剤は水とも反応することから持ち込み水分は少ない方が良く、固形分濃度の下限としては5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましい。水分の存在により化学修飾が困難な場合は、上記の溶媒に希釈分散させた分散スラリーを、吸引濾過し、更に溶媒を加える操作を繰り返し、系中の水分量を低減させてから化学修飾を行うと良い。また、セルロースを微細繊維化した後に化学修飾する場合も、均質に化学修飾するために、前述のセルロース原料を良好に膨潤させる溶媒を用いることが好ましいが、セルロース微細繊維の表面が露出していることから前述の溶媒に限らず使用することができる。

30

#### 【0071】

（セルロース原料又はセルロース微細繊維の置換度）

一態様において、化学修飾基はアシル基であってよい。セルロース原料又はセルロース微細繊維におけるアシル基の置換度（DS）は、0.5以上が好ましく、0.6以上がより好ましく、0.7以上がさらに好ましい。上限は、DSが高すぎると結晶化度が低下し、セルロース微細繊維を樹脂と複合化して得られる樹脂組成物の力学物性が低下することから、好ましくは1.3以下、より好ましくは1.1以下、さらに好ましくは1.0以下である。

40

#### 【0072】

このアシル置換度（DS）は、エステル化セルロース繊維の反射型赤外吸収スペクトルから、アシル基由来のピークとセルロース骨格由来のピークとのピーク強度比に基づいて算出することができる。アシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピークは $1730\text{ cm}^{-1}$ に出現し、セルロース骨格鎖に基づくC-Oの吸収バンドのピークは $1030\text{ cm}^{-1}$ に出現する。エステル化セルロース繊維のDSは、後述するエステル化セルロース繊維の固体NMR測定から得られるDSと、セルロース骨格鎖C-Oの吸収バンドのピーク強度に対するアシル基に基づくC=Oの吸収バンドのピーク強度の比率で定義される修飾化率（IRインデックス1030）との相関グラフを作製し、相関グラフから算出された検量線置換度DS =  $4.13 \times \text{IRインデックス}(1030)$

50

を使用することで求めることができる。

【0073】

固体NMRによるエステル化セルロース繊維のDSの算出方法は、凍結粉砕したエステル化セルロース繊維について<sup>13</sup>C固体NMR測定を行い、50ppmから110ppmの範囲に現れるセルロースのピラノース環由来の炭素C1 - C6に帰属されるシグナルの合計面積強度(Inp)に対する修飾基由来の1つの炭素原子に帰属されるシグナルの面積強度(Inf)より下記式で求めることができる。

$$DS = (Inf) \times 6 / (Inp)$$

たとえば、修飾基がアセチル基の場合、-CH<sub>3</sub>に帰属される23ppmのシグナルを用いれば良い。

【0074】

用いる<sup>13</sup>C固体NMR測定の条件は例えば以下の通りである。

装置 : Bruker Biospin Avance 500WB

周波数 : 125.77MHz

測定方法 : DD/MAS法

待ち時間 : 75sec

NMR試料管 : 4mm

積算回数 : 640回(約14hr)

MAS : 14,500Hz

化学シフト基準 : グリシン(外部基準 : 176.03ppm)

【0075】

(セルロース微細繊維のDS<sub>s</sub>/DS)

セルロース微細繊維は、一態様において、表面が化学修飾されたセルロース微細繊維であってよい。一態様においては、化学修飾セルロース微細繊維の繊維全体の置換度(DS)に対する繊維表面の置換度(DS<sub>s</sub>)の比率で定義されるDS不均一比(DS<sub>s</sub>/DS)が、1.05以上である。

【0076】

化学修飾基がアシル基の場合、繊維全体のアシル置換度(DS)に対する繊維表面のアシル置換度(DS<sub>s</sub>)の比率で定義されるDS不均一比(DS<sub>s</sub>/DS)は、好ましくは1.05以上である。DS不均一比の値が大きいほど、鞘芯構造様の不均一構造(すなわち、繊維表層が高度に化学修飾される一方で繊維中心部が元の未修飾に近いセルロースの構造を保持している構造)が顕著であり、セルロース由来の高い引張強度及び寸法安定性を有しつつ、樹脂との複合化時の樹脂との親和性の向上、及び樹脂組成物の寸法安定性の向上が可能である。DS不均一比は、より好ましくは、1.1以上、又は1.2以上、又は1.3以上、又は1.5以上、又は2.0以上であり、化学修飾セルロース微細繊維の製造容易性の観点から、好ましくは、30以下、又は20以下、又は10以下、又は6以下、又は4以下、又は3以下である。

【0077】

DS<sub>s</sub>の値は、DSに応じて変わるが、一例として、好ましくは0.1以上、又は0.2以上、又は0.3以上、又は0.5以上であり、好ましくは3.0以下、又は2.5以下、又は2.0以下、又は1.5以下、又は1.2以下、又は1.0以下である。

【0078】

DS<sub>s</sub>は以下の方法で求める。すなわち、凍結粉砕により粉末化したエステル化セルロース繊維を2.5mmの皿状試料台に載せ、表面を抑えて平らにし、X線光電子分光法(XPS)による測定を行う。XPSスペクトルは、サンプルの表層のみ(典型的には数nm程度)の構成元素及び化学結合状態を反映する。得られたC1sスペクトルについてピーク分離を行い、セルロースのピラノース環由来の炭素C2 - C6に帰属されるピーク(289eV、C-C結合)の面積強度(I<sub>xp</sub>)に対する化学修飾基由来の1つの炭素原子に帰属されるピークの面積強度(I<sub>xf</sub>)より下記式で求めることができる。

$$DS_s = (I_{xf}) \times 5 / (I_{xp})$$

10

20

30

40

50

化学修飾基がアセチル基の場合、C 1 s スペクトルを 2 8 5 e V、2 8 6 e V、2 8 8 e V、2 8 9 e V でピーク分離を行った後、I x p には 2 8 9 e v のピークを、I x f にはアセチル基の O - C = O 結合由来のピーク ( 2 8 6 e V ) を用いれば良い。

用いる X P S 測定の内容は例えば以下の通りである。

使用機器 : アルバックファイ Ver s a P r o b e I I

励起源 : mono . A l K 1 5 k V x 3 . 3 3 m A

分析サイズ : 約 2 0 0 μ m

光電子取出角 : 4 5 °

取込領域

N a r r o w s c a n : C 1 s、O 1 s

P a s s E n e r g y : 2 3 . 5 e V

【 0 0 7 9 】

(セルロース原料又はセルロース微細繊維の結晶化度)

セルロース原料又はセルロース微細繊維の結晶化度は、好ましくは 5 5 % 以上である。結晶化度がこの範囲にあると、セルロース自体の力学物性(強度、寸法安定性)が高いため、セルロース微細繊維を樹脂に分散した際に、樹脂組成物の強度、寸法安定性が高い傾向にある。より好ましい結晶化度の下限は、6 0 % であり、さらにより好ましくは 7 0 % であり、最も好ましくは 8 0 % である。セルロース原料又はセルロース微細繊維の結晶化度について上限は特に限定されず、高い方が好ましいが、生産上の観点から好ましい上限は 9 9 % である。

【 0 0 8 0 】

ここでいう結晶化度は、セルロースがセルロース I 型結晶(天然セルロース由来)である場合には、サンプルを広角 X 線回折により測定した際の回折パターン(  $2\theta$  / d e g . が 1 0 ~ 3 0 ) から S e g a l 法により、以下の式で求められる。

結晶化度(%) = [ I ( 2 0 0 ) - I ( a m o r p h o u s ) ] / I ( 2 0 0 ) × 1 0 0

I ( 2 0 0 ) : セルロース I 型結晶における 2 0 0 面 (  $2\theta = 2 2 . 5 ^\circ$  ) による回折ピーク強度

I ( a m o r p h o u s ) : セルロース I 型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、2 0 0 面の回折角度より 4 . 5 ° 低角度側 (  $2\theta = 1 8 . 0 ^\circ$  ) のピーク強度

【 0 0 8 1 】

また結晶化度は、セルロースがセルロース I I 型結晶(再生セルロース由来)である場合には、広角 X 線回折において、セルロース I I 型結晶の ( 1 1 0 ) 面ピークに帰属される  $2\theta = 1 2 . 6 ^\circ$  における絶対ピーク強度  $h_0$  とこの面間隔におけるベースラインからのピーク強度  $h_1$  とから、下記式によって求められる。

結晶化度(%) =  $h_1 / h_0 \times 1 0 0$

【 0 0 8 2 】

セルロースの結晶形としては、I 型、I I 型、I I I 型、I V 型などが知られており、その中でも特に I 型及び I I 型は汎用されており、I I I 型、I V 型は実験室スケールでは得られているものの工業スケールでは汎用されていない。本開示のセルロース原料又はセルロース微細繊維としては、構造上の可動性が比較的高く、セルロース微細繊維を樹脂に分散させることにより、線膨張係数がより低く、引っ張り、曲げ変形時の強度及び伸びがより優れた樹脂組成物が得られることから、セルロース I 型結晶又はセルロース I I 型結晶を含有するものが好ましく、セルロース I 型結晶を含有し、かつ結晶化度が 5 5 % 以上のものがより好ましい。

【 0 0 8 3 】

(化学修飾前後のセルロース原料又はセルロース微細繊維の形態変化)

本実施形態の化学修飾においては、攪拌条件、温度等は適宜調整されるものであるが、化学修飾前後のセルロース原料又はセルロース微細繊維の繊維長の維持率(繊維長の維持率(%) = 修飾後の平均繊維長(nm) / 修飾前の平均繊維長(nm) × 1 0 0) は、7 0 % 以上であることが好ましく、8 0 % 以上であることがより好ましく、9 0 % 以上であ

10

20

30

40

50

ることが特に好ましい。ここでいう平均繊維長は、繊維形状自動分析計（T e c h p a p社製 M o r f i N e o）を用いて測定される長さ加重平均繊維長のことである。化学修飾後も繊維長が長く維持される場合、得られるセルロース微細繊維の繊維長が長く保たれることになるため、セルロース微細繊維を樹脂と複合化して得られる樹脂組成物の強度アップ、及び耐熱性アップにも有利である。繊維長の維持率は、高いほど効果が大きくなるため上限は特に限定されないが、現実的な修飾処理を想定すると99.5%以下が好ましい。

#### 【0084】

##### （セルロース原料の解繊）

本実施形態では、セルロース原料を解繊してセルロース微細繊維を得ることができる。一態様において、解繊は、叩解処理であってよい。解繊は、本実施形態の前処理を経た又は経ていないセルロース原料に対して行ってよいが、好ましくは、前処理を経たセルロース原料に対して行う。一態様においては、前処理工程によって、平均繊維長が3mm以下、及び/又は、繊維長3mm以上の繊維の数割合が20%以下、という特定の繊維長に調整されたセルロース原料を、水系媒体に分散し、得られた分散体に以下の処理を加えることで叩解処理を行う。水系媒体としては、水そのもの、又は、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、ブタノール等の一価アルコール類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、アセトン等のケトン類、アセトニトリル等のニトリル系溶媒、ピロリドン系溶媒等のうち1種以上である有機溶媒と、水との混合媒体が挙げられる。上述の有機溶媒と水との混合物における有機溶媒の配合率は、好ましくは50質量%未満であり、より好ましくは30質量%以下であり、特に好ましくは20質量%以下である。水比率が高いほど解繊性が優れ、有機溶媒比率が高いほど解繊後の乾燥工程における微細繊維の凝集が抑制される。したがって、有機溶媒の比率は、解繊性と凝集抑制とのバランスに鑑みて設定されることが好ましい。叩解は、湿式である点で、本実施形態の前処理としての粉碎とは区別され、処理に供されるセルロースの繊維長が異なる点で、本実施形態の前処理としての磨砕とは区別される。

10

20

#### 【0085】

この叩解処理においては、セルロース原料（例えばパルプシート等）を、必要に応じてパルパー又はホモミキサー等を用いて水系媒体に分散させた後、ビーター、ディスクリファイナー、高圧ホモジナイザー、ウォータージェット、ディスクミル、ボールミル、ビーズミル、マスコロイダー、ホモミキサー等の叩解装置を用いて微細化させる。叩解処理は1段で行っても、多段で行っても良く、多段で行う場合は同じ装置を複数回使用してもよく、異なる装置を組み合わせ使用してもよい。

30

#### 【0086】

また、叩解処理の前に、上記のパルパー又はホモミキサー等を用いてセルロース原料を水系媒体に均質分散させることが好ましい。特に、先にセルロース原料の化学修飾を行ってから叩解処理する際は、セルロース原料の親水性が低下していることから、周速度が一態様において10m/s以上、好ましくは20m/s以上、より好ましくは25m/s以上であり、一態様において90m/s以下、好ましくは80m/s以下、より好ましくは50m/s以下である、ホモミキサー等のミキサーによる分散処理を行うことが好ましい。分散処理においてダマ等を低減させることにより、均質な叩解処理によって均質なセルロース微細繊維を得ることができる。尚、この際に使用する水系媒体中の水としては、蒸留水、イオン交換水などの純度の高い水が有効であり得る。

40

#### 【0087】

##### （多段叩解）

セルロースを多段で叩解する場合においては、微細化機構、又は剪断速度の異なる2種類以上の叩解装置を組み合わせることが有効である。ここで、多段叩解の方法としては、ディスク構成の異なるディスクリファイナーを用いて多段叩解すること、若しくはディスクリファイナーでの叩解後に高圧ホモジナイザーで叩解を行うことが好ましい。ディスクリファイナーとしては、シングルディスクリファイナー、ダブルディスクリファイナー、

50

及びコニカルリファイナーのいずれを用いても構わないが、叩解を高度に制御するためには固定刃と回転刃との間のクリアランス制御精度が高いシングルディスクリファイナーが好ましい。

【0088】

(ディスクリファイナーによる叩解)

叩解は、ディスクリファイナーを用いて行うことが特に好ましい。ディスクリファイナーを用いる場合、パルプ又は綿状のセルロース原料を、水系媒体中に適切な固形分濃度となるように、タンク内に分散、貯留し、ディスクリファイナーを用いて叩解させる。固形分濃度の下限は、好ましくは0.5質量%以上、より好ましくは0.8質量%以上、さらに好ましくは1.0質量%以上に調整できる。また濃度の上限は、6質量%以下が好ましく、3.5質量%以下がより好ましく、3質量%以下が特に好ましい。この際に使用する水としては、蒸留水、イオン交換水などの純度の高い水が有効であり得る。

10

【0089】

ディスクリファイナーの運転においては、タンクに溜めたスラリーからディスクリファイナーを介し元のタンクに戻す循環式の連続処理工程で解繊処理を行ってもよいが、ディスクリファイナーを介し配管で繋がった2つのタンクを準備し(タンクA, タンクBとする)、まずスラリーを投入したタンクAからディスクリファイナーを介しタンクBへ送液、貯留し、タンクA中のスラリーの処理を終えた段階で、連続的にタンクBからディスクリファイナーを介しタンクAへ送液、蓄積するという過程へ切り替え、以降、これらの工程を交互に繰り返す連続処理工程で解繊処理を行うと、スラリーが毎回のディスクリファイナー処理において確実に通過(パス)されるため、スラリーの全量に対し均一なパス回数を施すことができ、解繊程度の均一性、すなわちセルロース微細繊維の品質安定性の観点から、より好ましい。

20

【0090】

ディスクリファイナーを用いて叩解処理する際は、多段(複数種の刃での処理)で行っても、1段(1種類の刃での処理)で行ってもよい。

【0091】

図1は、ディスクリファイナーの刃及び溝の配置例について説明する図であり、図2は、ディスクリファイナーの刃幅、溝幅及び刃間距離について説明する図である。複数のディスクリファイナーを用いて多段で叩解する場合、少なくとも2種類の異なる刃を有するリファイナーを用いることが好ましい。図1及び2を参照し、具体的な刃の構成としては、図1に示すような刃11及び溝12を有するディスクリファイナーにおいて、図2に示す、刃幅 $W_B$ 、溝幅 $W_G$ 、及び刃幅 $W_B$ を溝幅 $W_G$ で除した値(以降、刃溝比と呼ぶ)が重要であり、刃幅が1.5mm以上、5mm以下、且つ、刃溝比が0.1以上、1.0以下である刃を取り付けたリファイナーで叩解処理(以降、前段と呼ぶ)を施した後、刃幅が0.1mm以上、1.0mm以下、且つ刃溝比が0.5以上、1.0以下である刃を有するリファイナーで叩解処理(以降、後段と呼ぶ)を施すことが特に好ましい。このような構成のディスクリファイナーによって解繊することで、樹脂中の凝集の原因となる長い繊維長を有する繊維が減少するとともに、フィブリル化率の低い(すなわち毛羽の少ない)セルロース繊維を得ることができる。この時、前段と後段の間に別の叩解工程を加えてもよい。

30

40

【0092】

また、1種類の刃を用いて1段でディスクリファイナー処理する場合は、刃幅が0.1mm以上、1.0mm以下、且つ、刃溝比が0.5以上、1.0以下である刃を有するリファイナーで叩解処理を施すことが特に好ましい。

【0093】

(ディスクリファイナー処理における刃間距離)

また、図2を参照し、ディスクリファイナーでの叩解においては、二つの刃(具体的には図2中の回転刃21及び固定刃22)の刃間距離 $W_L$ (クリアランス)(以下、単に刃間距離と呼ぶ)を制御することが有利である。刃間距離を制御することで、セルロース微

50

細繊維の繊維長や叩解の程度を制御することが可能であり、多段で処理する場合は、前段の処理においては、刃間距離を0.05mm以上、0.5mm以下、後段の処理においては刃間距離を0.05mm以上、0.3mm以下とすることが好ましい。また、1段で処理する場合は、刃間距離を0.05mm以上、0.3mm以下とすることが好ましい。尚、刃間距離を調整する際には、広目の刃間距離から装置の電流値を一定以下に抑えながら徐々に刃間を詰めていくことが好ましく、このように制御することで、装置の詰まりやオーバーロードを防止し、また、均質性の高いセルロース微細繊維が得られる。

#### 【0094】

このようにディスクリファイナーによるセルロースの叩解処理においてその固定刃と回転刃の刃間距離を高度に制御することが、均質でフィルターとしての力学物性の良いセルロース微細繊維を作るうえで有利である。例えば、従来用いられているシングルディスクリファイナーの刃間距離調整は、通常スクリー式ネジジャッキなどが用いられていることから、回転刃を固定するランナー部の遊びがある。そのため、ランナー部をスラスト方向に強く引っ張ると0.3mm程度動いてしまう。そのため、この移動量(遊び)が少ないことが精度よく、また、再現性良く叩解セルロースを得るためには好ましく、その移動量は0.1mm以下が好ましく、0.08mm以下がより好ましく、0.05mm以下が更に好ましい。一態様においては、刃間距離調整機構をボールねじ式ジャッキにすることで上記のトラスト方向の移動量が0.03mmのシングルディスクリファイナーを使用する。更には、精度よく刃間距離調整を行うために、ボールねじ式ジャッキに減速機を付け、ファイナな刃間距離調整ができるようにすることが好ましい。このようなシングルディスクリファイナーを用いることで、ファイナな刃間距離調整が可能となるとともに、叩解処理中の刃のブレなく一定の刃間を維持した叩解が可能となる。これにより、刃間を詰めた際の刃同士の接触を防止することで繊維長が短くなりすぎるのを防止し、粗い繊維を低減することが可能となる。この結果、セルロース微細繊維を樹脂に複合化して得られる樹脂組成物に優れた力学特性を与えるような、形状分布の均一性の高いセルロース微細繊維が再現良く作製可能となる。

#### 【0095】

(ディスクリファイナー処理でのパス回数)

叩解の工程は、セルロース繊維が回転刃と固定刃の間を通過する回数(以下、パス回数と呼ぶ)によっても制御可能である。パス回数を増加させることにより、繊維径及び繊維長分布が均質なセルロース繊維を得ることができる。ここでパス回数とは、前記の刃間距離を目的の刃間距離に詰めてからのリファイナー処理を施した(すなわち回転刃と固定刃の間を通過した)回数を意味する。

#### 【0096】

ディスクリファイナーのパス回数は、好ましくは5回以上、より好ましくは20回以上、さらに好ましくは40回以上である。回数を増やしていくと徐々に繊維形状の分布が一定に収束していくため多い方が好ましいが、生産性も考慮すると、パス数の上限としては300回以下が好ましい。

#### 【0097】

(ディスクリファイナーによる叩解条件の決定方法)

ディスクリファイナー処理によって得られるセルロース微細繊維の形状は、前述したディスクリファイナーの刃の種類、刃間距離、パス回数、濃度などの影響が複合的に作用して制御される。繊維強化樹脂に用いる際に好ましいセルロース微細繊維の形状を得るためには、粘状叩解条件においてパス数を多くすることが好ましい。粘状叩解とは、繊維を毛羽立たせて微細化していく傾向の叩解方法であり、繊維長方向の切断が生じる傾向の叩解方法は遊離叩解と呼ばれる。ディスクリファイナーの刃の構成として、刃の数が多く、刃長が長く、刃幅と溝幅の比(刃溝比)が大きく、接触角度が大きいほど、回転刃と固定刃のブレードの交錯数が増えるため、1つの交点で繊維に加わる力が分散し、繊維への衝撃回数が増加することで粘状叩解傾向を示す。一方、上記条件がそれぞれ逆の場合、遊離叩解傾向を示す。ディスクリファイナーの刃間距離は、遊離叩解傾向を示す刃を用いる場合

10

20

30

40

50

は広げることが好ましく、遊離叩解傾向を示す刃を用いる場合は刃間距離を詰めることが好ましいが、刃間距離を詰めすぎると、目詰まり、繊維長の切断による短繊維化、及び過度の微細化を招来することから、刃間距離は0.05mm以上であることが好ましい。セルロース原料の形状（繊維長及び繊維径）、処理濃度、及び使用する刃により、前述の刃間距離及びパス回数を調整することで、平均繊維径及び繊維長分布等の繊維形状を好ましい範囲に制御することが可能である。

【0098】

（ディスクリファイナーと高圧ホモジナイザーの組合せによる多段叩解処理）

ディスクリファイナーで叩解されたセルロース繊維に対し、更に高圧ホモジナイザーによる叩解処理を施すことも好ましい様態の一つである。高圧ホモジナイザーはディスクリファイナーと比べ、繊維を細くする効果大きい。高圧ホモジナイザー処理は、好ましくは30MPa以上、より好ましくは50MPa以上、より好ましくは80MPa以上の圧力で処理する。圧力の上限は装置の特性上、好ましくは300MPa以下、より好ましくは250MPa以下、さらに好ましくは150MPa以下であってよい。

10

【0099】

高圧ホモジナイザーとしては、ニロ・ソアビ社（伊）のNS型高圧ホモジナイザー、（株）エスエムテのラニエタイプ（Rモデル）圧力式ホモジナイザー、三和機械（株）の高圧式ホモゲナイザー等、超高圧ホモジナイザーとしては、みづほ工業（株）のマイクロフルイダイザー、吉田機械興業（株）のナノマイザー、（株）スギノマシンのアルティマイザー等の高圧衝突型の叩解処理機を挙げることができるが、これらの装置とほぼ同様の機構で微細化を実施する装置であれば、これら以外の装置であってよい。

20

【0100】

高圧ホモジナイザー処理においても、ディスクリファイナー処理の場合と同様に、タンクに溜めたスラリーから高圧ホモジナイザーを介し元のタンクに戻す循環式の連続処理工程で解繊処理を行ってもよいが、高圧ホモジナイザーを介し配管で繋がった2つのタンクを準備し（タンクA、タンクBとする）、まずスラリーを投入したタンクAから高圧ホモジナイザーを介しタンクBへ送液、貯留し、タンクA中のスラリーの処理を終えた段階で、連続的にタンクBから高圧ホモジナイザーを介しタンクAへ送液、蓄積するという過程へ切り替え、以降、これらの工程を交互に繰り返す連続処理工程で解繊処理を行うと、スラリーが毎回の高圧ホモジナイザー処理において確実に通過（パス）されるため、スラリーの全量に対し均一なパス回数を施すことができ、解繊程度の均一性、すなわちセルロース微細繊維の品質安定性の観点から、より好ましい。

30

【0101】

[セルロース微細繊維の形状]

（平均繊維長）

本実施形態のセルロース微細繊維は、平均繊維長が長いほど、本微細繊維を樹脂等の補強材として使用した際の機械特性に優れるため好ましい。すなわち、繊維長が長い場合、樹脂への配合時に繊維同士が絡まるため、セルロース微細繊維が凝集体を形成することなく樹脂中に均一に分散できる。これにより、樹脂組成物の応力伝達性が向上して強度及び破壊歪が大きくなる。平均繊維長は、繊維形状自動分析計における長さ加重平均繊維長として、好ましくは400μm以上であり、より好ましくは500μm以上であり、さらに好ましくは600μm以上であり、特に好ましくは700μm以上である。長さ加重平均繊維長はISO/FDIS 16065-2:2006に定義されており、屈折した繊維においてはその屈折形状を考慮した実際の繊維長に相当する繊維長の平均値である。繊維長は長いほど、上述の効果が高まるため上限は特に限定されないが、一態様において3mm以下であり、好ましい範囲としては、1000μm以下である。

40

【0102】

（平均繊維径）

本実施形態のセルロース微細繊維は、繊維形状自動分析計における、平均繊維径が300nm以下であることが好ましい。平均繊維径がこの範囲であることで、個々のセルロース

50

ス繊維のL/Dを十分に大きくすることが容易である。L/Dが大きい場合、樹脂中でセルロース微細繊維同士が絡み合いを生じる為、樹脂組成物の強度を高めることができる。セルロース微細繊維の平均繊維径は、より好ましくは200nm以下であり、さらに好ましくは150nm以下であり、最も好ましくは130nm以下である。平均繊維径は、細かい方が、L/Dを大きくできるため好ましいため、下限は特に限定されないが、樹脂組成物の曲げ弾性を高くするにはある程度の太さが望まれることから、好ましくは10nm以上、より好ましくは40nm以上である。

#### 【0103】

(平均繊維長の変動係数(CV))

本実施形態のセルロース微細繊維において、上述の繊維長のばらつきが小さい場合、樹脂に添加した際の補強効果のうち、機械特性(引張強度、曲げ強度、引張弾性率、曲げ弾性率、熱膨張係数等)の異方性が小さく好ましい。繊維長のばらつきは、変動係数CVとして、次の式で表される。

$$CV(\%) = (\text{繊維長の標準偏差}(\mu\text{m}) / \text{平均繊維長}(\mu\text{m})) \times 100$$

CVは、20%以下が好ましく、15%以下がより好ましく、12%以下が特に好ましい。この値は低いほど、上述の効果が高まるため、下限は特に限定されないが、現実的には、1%以上が好ましい。

#### 【0104】

(セルロース微細繊維の濃縮・乾燥)

本実施形態のセルロース微細繊維は、スラリーを濾過器又は抄紙機などを用いて脱水し、湿潤成型体(湿潤ケーキ)の形態で得ることができる。中でも抄紙機を用いた抄造法は、セルロース微細繊維同士の乾燥収縮を低減する点で有利である。一態様においては、スラリーを多孔質基材上で濾過することで脱水を行う。抄造法においては、スラリーを脱水し、セルロース微細繊維が留まるようなメッシュサイズのワイヤーを備える任意の抄紙機を使用できる。抄造装置としては、平坦シート形状の複成型体を得る場合には、抄紙機として、傾斜ワイヤー式抄紙機、長網式抄紙機、又は円網式抄紙機のような装置を用いることができる。

#### 【0105】

セルロース微細繊維を乾燥フィラーとして用いる場合、熱風乾燥機又はスプレードライ等の公知の乾燥装置を用いて乾燥することができる。セルロースは、乾燥工程で凝集し易く、その後の再分散が困難であるという特徴を有することから、分散剤を用いることが好ましい。再分散性を高めることで、得られる樹脂組成物の力学物性及びその安定性を向上させることができる。分散剤をセルロース水分散液中に添加し、その後、せん断を加えながら乾燥して、セルロース粉体を得ることが望ましい。

#### 【0106】

分散剤は、界面活性剤、沸点100以上の有機化合物、及びセルロースを高度に分散可能な化学構造を有する樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種であることができる。

#### 【0107】

界面活性剤は、親水性の置換基を有する部位と疎水性の置換基を有する部位とが共有結合した化学構造を有していればよい。界面活性剤としては、食用、工業用など様々な用途で利用されているものを用いることができ、例えば、以下のものを1種又は2種以上併用できる。

#### 【0108】

界面活性剤は、陰イオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、両性イオン系界面活性剤、及び陽イオン系界面活性剤のいずれも使用することができるが、セルロースとの親和性の点で、陰イオン系界面活性剤、及び非イオン系界面活性剤が好ましく、非イオン系界面活性剤がより好ましい。

#### 【0109】

上述の中でも、セルロースとの親和性の点で、親水基としてポリオキシエチレン鎖、カ

10

20

30

40

50

ルボキシ基、又は水酸基を有する界面活性剤が好ましく、親水基としてポリオキシエチレン鎖を有するポリオキシエチレン系界面活性剤（ポリオキシエチレン誘導体）がより好ましく、非イオン系のポリオキシエチレン誘導体がさらに好ましい。ポリオキシエチレン誘導体のポリオキシエチレン鎖長としては、3以上が好ましく、5以上がより好ましく、10以上がさらに好ましく、15以上が特に好ましい。鎖長は長ければ長いほど、セルロースとの親和性が高まるが、コーティング性とのバランスにおいて、上限としては60以下が好ましく、50以下がより好ましく、40以下がさらに好ましく、30以下が特に好ましく、20以下が最も好ましい。

#### 【0110】

上述の界面活性剤でも、特に、疎水基としては、アルキルエーテル型、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノールA型、ナフチル型、スチレン化フェニル型、及び硬化ひまし油型が、樹脂との親和性が高いため、好適に使用できる。好ましいアルキル鎖長（アルキルフェニルの場合はフェニル基を除いた炭素数）としては、炭素鎖が5以上が好ましく、10以上がより好ましく、12以上がさらに好ましく、16以上が特に好ましい。アルキル鎖長の炭素数が多いほど、一般的な樹脂との親和性が高まるため上限はないが、炭素数の上限は30以下が好ましく、25以下がより好ましい。

#### 【0111】

これらの疎水基の中でも、環状構造を有するもの、又は嵩高で多官能構造を有するものが好ましい。環状構造を有するものとしては、アルキルフェニルエーテル型、ロジンエステル型、ビスフェノールA型、ナフチル型、及びスチレン化フェニル型が好ましく、多官能構造を有するものとしては、硬化ひまし油型が好ましい。これらの中でも、特にロジンエステル型、及び硬化ひまし油型がより好ましい。

#### 【0112】

また、非界面活性剤系の分散剤として、沸点100以上の有機化合物が有効であることがある。このような有機化合物としては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン構造を有する有機化合物、等が挙げられる。また、樹脂の種類に依存するが、例えば樹脂がポリオレフィンである場合には、流動パラフィン、デカリンなどの高沸点有機溶媒が有効である。また、樹脂がナイロン及びポリアセテートのような極性樹脂の場合には、セルロース微細繊維を製造する際に使用できる非プロトン性溶媒と同様の溶媒、例えば、ジメチルスルホキシドを使用することが有効な場合がある。

#### 【0113】

（セルロース微細繊維の用途）

本実施形態のセルロース微細繊維は、一態様において、粗すぎず細かすぎない適度な微細さを有し得るとともに均質性が良好であり得る。本実施形態のセルロース微細繊維は、繊維強化樹脂用の強化フィラーとして好適に使用可能である。更に、シート状に成型して樹脂含浸することでプリプレグ材として用いること、コンクリートなどの建築材料に用いること、等も可能である。又は、本実施形態のセルロース微細繊維と樹脂とを含む樹脂組成物を用いて、任意の形状の各種成形体を得ることもできる。

#### 【0114】

<樹脂組成物>

本発明の一態様は、本開示のセルロース微細繊維と、樹脂とを含む樹脂組成物、すなわち繊維強化樹脂を提供する。本発明の一態様はまた、本実施形態の方法でセルロース微細繊維を得る工程と、当該セルロース微細繊維と樹脂とを混合して樹脂組成物を得る工程とを含む、樹脂組成物の製造方法を提供する。樹脂組成物を得る方法としては、特に限定されないが、溶媒に溶解した樹脂とセルロース微細繊維を混合して溶媒を乾燥させる方法、セルロース微細繊維を分散剤等と混合した後に乾燥させて、二軸押し出し機によって、溶融混練した樹脂に添加する方法、セルロース微細繊維を湿式抄紙し、シート化した後に樹脂を含浸させて複合化する方法、セルロース微細繊維と合成繊維とを混合し、例えば湿式抄紙によって不織布化したのち、当該合成繊維の融点以上で熱プレスを行う方法、等が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 5 】

## ( 樹 脂 )

樹脂組成物が含む樹脂は、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、又は熱可塑性樹脂であってよい。その中でも、本実施形態のセルロース微細繊維は耐熱性に優れることから熱可塑性樹脂が好ましい。本実施形態のセルロース微細繊維は、例えば、融点200以上、溶融混練温度250以上の樹脂とも好適に複合化できる。なお本開示で、融点とは、示差走査熱量分析装置(DSC)を用いて10/分の昇温速度で昇温した際に現れる吸熱ピーク(2つ以上存在する場合には最も高温側のピーク)のピークトップ温度を指す。熱可塑性樹脂は、例えば、ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレン等)、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸等)、ポリアミド(PA6、PA66、PA4、PA12、芳香族系ポリアミド等)、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンエーテル、ポリオキシメチレン、及びポリフェニレンスルフィドからなる群から選択される1種以上である。これらの熱可塑性樹脂は、単独で又は2種以上を含有してもよい。

10

## 【 0 1 1 6 】

## ( 樹脂組成物中のセルロース微細繊維含有率 )

樹脂組成物中に含まれるセルロース微細繊維の含有率は、好ましくは1.0質量%以上、より好ましくは5.0質量%以上、さらに好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上である。樹脂の連続層が分断されることによる性能低下、及び樹脂組成物成型時の流動性低下による成型不良を回避する観点から、セルロース微細繊維の含有率は高過ぎないことが好ましく、当該含有率の上限は、好ましくは60質量%以下、より好ましくは50質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下である。

20

## 【 0 1 1 7 】

## ( 不織布法による複合化 )

一態様において、セルロース微細繊維と樹脂とを含む樹脂組成物を得る方法としては、例えば不織布化法を用いてよい。不織布は、一態様において本開示のセルロース微細繊維を含み、一態様において本開示のセルロース微細繊維と合成繊維とを含む。不織布化法を用いることで、樹脂中においてセルロース微細繊維が水素結合によって連続層化し、該連続層が二次元平面方向に高度に配向した構造体となり強度に優れた材料が得られる。

## 【 0 1 1 8 】

不織布中のセルロース微細繊維の含有率の好適例は、樹脂組成物中のセルロース微細繊維の含有率について上記したのと同様の観点で同様の範囲であってよい。

30

## 【 0 1 1 9 】

不織布中の合成繊維の含有率は、樹脂組成物の製造に際して合成繊維を溶融させて連続層を形成することで樹脂組成物の強度が高くなりやすく、且つ不織布製造時の抄造工程における脱水の負荷が小さい点で、好ましくは、50質量%以上、又は60質量%以上であり、セルロース微細繊維の含有率が少なくなり過ぎないようにして当該セルロース微細繊維による補強効果を良好に得る観点から、好ましくは、99質量%以下、又は95質量%以下、又は90質量%以下である。

## 【 0 1 2 0 】

## ( 合成繊維 )

不織布化法で用いる合成繊維は、一態様において合成短繊維である。合成短繊維は、一態様において、平均繊維長20mm以下の繊維であってよい。合成短繊維は、紡糸後カットした状態の繊維を叩解処理等によりフィブリル化させたフィブリル化繊維、或いはフラッシュ紡糸又はエレクトロスピング法による紡糸等により得られる多分岐構造の繊維を紡糸した後に裁断したフィブリル化繊維であってよい。

40

## 【 0 1 2 1 】

合成繊維の平均繊維径は、合成繊維の入手容易性の観点から、好ましくは、0.1 $\mu$ m以上、又は0.3 $\mu$ m以上、又は1.0 $\mu$ m以上であり、セルロース微細繊維との均一混抄、及びそれによる均質な不織布の形成が容易である点で、好ましくは、50 $\mu$ m以下、

50

又は40 μm以下、又は25 μm以下である。合成繊維が比較的小さい平均繊維径（例えば、10 μm以下）を有する場合、セルロース微細繊維と合成繊維との繊維径の差が小さいため、透気抵抗度変動係数が低く、不織布内の構造の均一性が良好になる。一方、合成繊維が比較的大きい平均繊維径（例えば、40 μm超）を有する場合、セルロース微細繊維と合成繊維との繊維径の差が大きく、不織布内の構造のばらつきが大きくなる傾向にはあるが、不織布を高目付（例えば200 g/m<sup>2</sup>以上）とする場合、良好な（すなわち低い）透気抵抗度変動係数を示すことができる。

#### 【0122】

合成繊維の平均繊維長は、機械特性が良好な不織布を得る観点から、好ましくは、0.5 mm以上、又は1.0 mm以上、又は1.5 mm以上であり、セルロース微細繊維の合成繊維間への均一分散を容易にする観点から、好ましくは、20 mm以下、又は15 mm以下、又は10 mm以下である。

なお合成繊維の平均繊維径及び平均繊維長は、以下の方法で測定される。各合成繊維試料を、0.01～0.1質量%となるように水に分散し、必要に応じて超音波処理（数分）をした後、スライドガラス状に滴下し、空気が入らないようにカバーガラスで挟み、カバーガラスの周囲をマニキュアで封印する（水分散液の濃度は、マイクロ스코プの撮影において繊維同士が絡み合わないよう調整される）。その後、マイクロ스코プ（株式会社キーエンス製 VHX-7000型、繊維の長辺が画像に収まるように倍率を調整する）で画像を取得し、各サンプルについて100本の長径、短径を測定し、それぞれを平均したものを平均繊維長、平均繊維径とする。

#### 【0123】

合成繊維の融点としては、熱プレス時のセルロース微細繊維の熱劣化を防止する観点から300以下が好ましく、250以下であることがより好ましい。一方、融点が低すぎると繊維強化樹脂としての実用性が低いことから、融点は、好ましくは90以上、より好ましくは160以上である。

#### 【0124】

合成繊維を構成するポリマーとしては、樹脂として前述したものが挙げられる。中でも、セルロース微細繊維との親和性が高く均一混抄が容易である点で好ましいポリマーは、ポリアミド、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート、ポリ乳酸等）、ポリオキシメチレン、ポリアクリロニトリル等である。また、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンエーテル、ポリエステル、芳香族系ポリアミド等は、耐熱性を要する用途において好適である。

#### 【0125】

以下に不織布化法による複合体の製造方法について説明する。不織布化法はセルロース微細繊維と合成繊維とを、水を含む媒体中で攪拌、混合してスラリーを得るスラリー調製工程、当該スラリーから湿式抄造法により湿潤成型体を得る抄造工程、当該湿潤成型体を乾燥させて不織布を得る乾燥工程、及び当該不織布を、不織布中の合成繊維の融点以上の温度で熱プレスして繊維強化樹脂を得る熱プレス工程を含む。

#### 【0126】

##### （スラリー調製工程）

本工程では、セルロース微細繊維と合成繊維を、水を含む媒体中で攪拌して、束になった合成繊維を、単分散させるとともにセルロース微細繊維中に高度に分散する。攪拌装置としては、ホモミキサー、ブレンダーミキサーなど公知の攪拌装置が使用可能である。ここで、セルロース微細繊維及び合成繊維の固形分濃度の合計は、セルロース微細繊維と合成繊維とを高度に分散させることで最終的に得られる繊維強化樹脂の弾性率を高くする観点、及び、セルロース微細繊維の二次元方向での配向性を高くして強度及び破壊歪を大きくする観点から、好ましくは、3.0質量%以下、又は1.0質量%以下、又は0.8質量%以下であり、濾過時間を短縮して生産性を向上させる観点から、好ましくは、0.05質量%以上、又は0.1質量%以上、又は0.25質量%以上である。この時、合成繊維の分散性を向上させ、又は合成繊維とセルロース繊維との混合性を向上させる目的で、

界面活性剤、粘剤などの分散剤を用いてもよい。

【0127】

(抄造工程)

本工程では、スラリーを湿式抄造法により脱水して、湿潤成型体を得る。一態様においては、スラリーを多孔質基材上で吸引濾過することで脱水を行う。抄造法においては、スラリーを脱水し、セルロース微細繊維及び合成繊維が留まるような孔径を備える任意の濾材を使用できる。具体的な濾材としては、濾紙、濾布、金属メッシュなどが挙げられる。この時、吸引濾過に加え、湿潤成型体を、上部からロール等で接触加圧するプレス工程を併用することで、より効果の高い脱水効果を得られる。

【0128】

抄造装置としては、傾斜ワイヤー式抄紙機、長網式抄紙機、円網式抄紙機のような装置を用いると、欠陥の少ない平坦シート形状の湿潤した成型体を好適に得ることができる。また、パルプモールド用の金属製金型等を用いることで所望形状の湿潤した成型体を得ることができる。

【0129】

抄造は、連続式であってもバッチ式であっても目的に応じて使い分ければよいが、平坦シートを得る場合には、工業的観点からは、抄紙機を用いた連続式抄造により長尺シートを作製し、ロール状の製品形態とすることがコストの面では好ましい。特に抄紙機を用いた連続式抄造の場合には、通常の抄紙（例えば、叩解されたパルプ繊維及び合成繊維を用いた抄造）の場合には、抄紙用ワイヤー上に投入された繊維の水分散体とワイヤーベルトの走行とによるずり応力の発生により、該分散体中の繊維がワイヤーベルトの走行方向に配向し、その結果、得られる平坦シートにおいては、走行方向（Machine Direction、MD）とその直交方向（Transverse Direction、TD）との間で繊維の配向に起因し物性（強度、弾性率など）の異方性が発生するのに対し、本実施形態の連続式抄造によれば、MD方向とTD方向との物性の差異が現れにくいという特徴がある。この特徴は、不織布としての平坦シートを抄紙機で作製する際、抄紙機に投入されるセルロース微細繊維と合成繊維とを含む水分散体中でセルロース微細繊維が繊維間会合に基づく等方的な軟凝集体を形成し、該軟凝集体中に合成繊維が取り込まれた（すなわち一体化された）複合軟凝集体を形成することで、合成繊維が、仮に異方的な形状を有するものであっても該複合軟凝集体中では無配向（すなわち無秩序で異方性の無い状態）で取り込まれていることに起因すると考えられる。

【0130】

複合軟凝集体は、先述した通常の抄紙のように水分散体にかかるベルト走行に基づくせん断応力によって崩壊しない程度の強度を保有している。したがって、複合軟凝集体は、合成繊維が無配向で固定されている状態のまま、ベルト上で、堆積、脱水され、その後の乾燥処理等により異方性のないシートを形成することができる。通常、連続式抄造では、例えば引張強度、引張弾性率、曲げ強度、曲げ弾性率、線熱膨張係数等のMD/TD方向での物性比が、抄造時の走行速度（通常は5m/min以上）に応じて大きくなるが、本実施形態の平坦シートを連続式抄造法で作製した際には、MD/TD物性比が、一態様において、1.6以下、好ましくは1.4以下、さらに好ましくは1.2以下であることができる。また、本実施形態の方法は、パルプモールド法のような三次元的な成型時においても、平面性の高い部分は勿論のこと曲率の高い部分においても異方性が現れ難いという有利な特徴を示す。

【0131】

(乾燥工程)

本工程では、湿潤成型体を少なくとも乾燥させて不織布を得る。乾燥方法は特に限定されないが、ドラムドライヤー、ピンテーター等の方法で、湿潤成型体の幅を定長とした状態で、液体媒体を乾燥し得るタイプの定長乾燥型の乾燥機を使用して行うことが好ましい。なお、不織布の透気抵抗度は、スラリーを構成するセルロース微細繊維と合成繊維との組成比、全体の目付、原液の分散方法、各種添加剤の配合条件、セルロース微細繊維の平

10

20

30

40

50

均繊維径等でコントロールすることができる。

【0132】

乾燥温度は、乾燥効率の観点（特に液体媒体の蒸発速度を高くして良好な生産性を得る観点）から、好ましくは、45以上、又は60以上、又は80以上、又は85以上、又は90以上であり、不織布を構成する親水性高分子（具体的にはセルロース微細繊維及びその他の成分）の熱変性の防止、コストに影響するエネルギー効率低下の防止、更に、反応性架橋剤を用いる場合には当該反応性架橋剤の反応防止の観点から、好ましくは、180以下、又は150以下、又は120以下、又は115以下、又は110以下である。例えば、まず100以下の温度での低温乾燥を行い、次いで100超の温度で乾燥する多段乾燥を実施することも、均一性の高い不織布を得るうえで有効である。例えば反応性架橋剤としてブロックポリイソシアネートを用いる場合、上記条件は好適である。

10

【0133】

（熱プレス工程）

本工程では、乾燥工程で得られた不織布を、加熱された型を用いてプレスすることによって、不織布に含まれる合成繊維を溶融、流動させ、空隙を埋め、セルロース繊維と樹脂との複合体である繊維強化樹脂を得る。この時、セルロース繊維は熱によって溶融しないため、不織布内部で二次元面方向に高度に配向した状態を維持することが可能である。加熱温度は合成繊維の融点以上であれば構わないが、融点付近では樹脂の粘度が高く、複合体内部に空隙が残ることがある。よって、加熱温度は合成繊維の融点より10以上高いことが好ましい。なお成型体の厚みを調整するために、不織布を複数枚積層して熱プレス工程に供しても良い。

20

【0134】

成形体及びその用途

本発明の一態様はまた、本開示の樹脂組成物を成形してなる成形体を提供する。樹脂組成物は、従来公知の成形方法（例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクション成形などの方法）で、種々の成形体に成形することができ、特に、射出成形に対して好適である。

【0135】

一態様において、成形方法は異形成形であってよい。すなわち、一態様において、本実施形態の成形体は異形成形体であってよい。本発明の一態様はまた、本実施形態の樹脂組成物を異形押出する工程を含む、異形押出成形体の製造方法を提供する。

30

【0136】

異形押出成形は公知の方法を使用することができる。異形押出成形方法の具体例としては、樹脂組成物を押出成形機に投入し、内部で加熱しながら混練して、異形押出用のダイから押し出し、未冷却の成形品を得る。次いで、未冷却の成形品を冷却ゾーンに連続的に導いて冷却して異形押出成形品を得る方法が挙げられる。

また、樹脂組成物を得るための溶融混練を行い、その混練機のダイを異形押出用のダイとして押し出し、未冷却の成形品を得、次いで、未冷却の成形品を冷却ゾーンに連続的に導いて冷却して異形押出成形品を得る方法が挙げられる。

40

【0137】

異形押出時の押出温度の下限値は、樹脂組成物中の熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合は融点に対して、又は非晶性樹脂の場合はガラス転移点に対して、それぞれ+5が好ましく、+10がより好ましい。下限値をこの範囲に制御することで、異形押出の生産性を向上させることができる。異形押出時の押出温度の上限値は、樹脂組成物中の熱可塑性樹脂が結晶性樹脂の場合は融点に対して、又は非晶性樹脂の場合はガラス転移点に対して、それぞれ+100が好ましく、+80が好ましく、+70が好ましく、+60が好ましい。上限値をこの範囲に制御することで、セルロース微細繊維の劣化を抑制することができるため樹脂組成物の機械特性を維持でき、また異形押出用ダイと冷却ゾーンとの間の樹脂のドロウダウンを抑制することができるため異形押出成形品の寸法精度が良好と

50

なる。

【0138】

異形押出成形品としては、断面形状に特に制限はないが、断面形状としては、シート状、パイプ状、チューブ状、及び角状などが好ましい。シート状の場合、シート厚みは0.2～50mm、シート幅は10～1500mmとすることができる。パイプ状若しくはチューブ状の場合、その厚みは0.1～30mm、内径は1～1000mmとすることができる。角状の場合、角部の角度は30～150度とすることができる。また角部の谷側の最小曲率半径は0.1mmとすることができる。

【0139】

また、得られた成形体は、自動車部品、電気・電子部品、建材、生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品、レール、パイプ、サッシ、ドア枠、窓枠、手すり、デッキ材、フェンス、各種建材など各種用途に利用することができる。

10

【0140】

具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーター、コネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器、カーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアプレートに代表される、金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品などが挙げられる。

【0141】

電気・電子部品としては、樹脂成形体で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材、例えば、オーディオ機器、ビデオ機器、又は、電話機、コピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA機器、玩具類の部品又は部材、具体的には、シャーシ、ギア、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。

20

【0142】

更に、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

これらの中でも、高温環境下に置かれ且つ高い負荷が掛かる用途であるギアに、より好ましく使用可能である。

30

【0143】

3Dプリント用造形材料及び造形物

<3Dプリント用造形材料及びその製造方法>

本発明の一態様は、本実施形態の樹脂組成物で構成されている3Dプリント用造形材料を提供する。一態様において、3Dプリント用造形材料は、フィラメント、粉体等の所望の形態を有してよく、好ましくはフィラメント又は粉体の形態を有する。樹脂組成物を所望の形態の3Dプリント用造形材料に成形する方法としては、公知の方法を用いることができる。例えばフィラメントは、モノフィラメントでもマルチフィラメントでもよいが、成形の容易性からモノフィラメントが好ましい。

40

【0144】

フィラメント状造形材料の直径は0.5～5.0mmであることが好ましく、1.0～3.5mmであることがより好ましく、1.5～3.0mmであることが最も好ましい。フィラメント状造形材料の長さは、1m超であることが好ましく、10m超であることがより好ましく、100m超であることがより好ましく、300m超であることが最も好ましい。この範囲にフィラメント状造形材料の形状を制御することで、適用可能な3Dプリンターを広く選択できるようになり、造形時間や、造形物のサイズ、精巧性を適切に設計することが可能となる。フィラメント状造形材料の長さは、一態様において、2000m以下であってよい。

【0145】

50

一態様において、フィラメント状造形材料は、樹脂組成物を加熱溶解させた後、ノズル等の細孔を通過させた後、冷却し、巻き取ることで製造することができる。細孔の径は、フィラメントの径及び巻き取り速度に応じて適宜選択することができるが、製造効率と糸切れ不良発生頻度の観点から、0.5～10.0 mmであることが好ましく、0.8～5.0 mmであることがより好ましく、1.0～3.0 mmであることが最も好ましい。冷却の方法としては、空冷、水冷等の公知の方法を適宜選択できるが、セルロース微細繊維の親水性に起因する吸水を防止する観点から、空冷が好ましい。フィラメントの巻取速度は、製造効率と糸切れ不良発生頻度の観点から、0.1～10 m/秒であることが好ましく、0.15～5 m/秒であることがより好ましく、0.2～1 m/秒であることが最も好ましい。フィラメント状造形材料の製造装置と樹脂組成物の製造装置は、同じでも異な

10

#### 【0146】

粉体状造形材料の粒子径、粒子形状、及び縦横比は、使用する3Dプリンターに応じて適宜選択することができる。一態様において、粒子径は、造形材料としての取り扱いと、造形物の表面平滑性の観点から、1～10000 μmであることが好ましく、10～5000 μmであることがより好ましく、30～200 μmであることが最も好ましい。粒子形状は、球状でも不定形であっても良いが、不定形であることが造形時のボイド抑制の観点から好ましい。縦横比は、粒子間隙を少なくすることによるボイド抑制の観点から、1.001～3.0であることが好ましく、1.01～2.0であることが好ましく、1.1～1.8であることが最も好ましい。

20

#### 【0147】

一態様において、粉体状造形材料は、樹脂組成物を粉砕又は再沈殿させることで製造することができる。樹脂組成物を粉砕する方法は、特に制限されないが、湿式粉砕、乾式粉砕、低温粉砕、凍結粉砕、加熱粉砕等であってよい。粉体状造形材料の形状制御を目的として、粉砕媒体を使用しても良い。

#### 【0148】

##### < 造形物及びその製造方法 >

本発明の一態様は、本実施形態の樹脂組成物（例えば、樹脂組成物ペレット）又は3Dプリント用造形材料を3Dプリンターにより造形してなる造形物を提供する。本発明の一態様はまた、本実施形態の樹脂組成物又は3Dプリント用造形材料を3Dプリンターにより造形する工程を含む、造形物の製造方法を提供する。3Dプリンターの造形方式としては、熱溶解積層方式、光造形方式、材料噴射方式、粉末接着方式、粉末床溶解結合方式等が挙げられる。フィラメント状造形材料を用いる場合は、熱溶解積層方式が好ましく、粉体状造形材料を用いる場合は、粉末接着方式、及び粉末床溶解結合方式が好ましい。

30

#### 【0149】

##### < 3Dプリント用造形材料及び造形物の用途 >

造形物は、種々の用途にそのまま適用してよく、又は、単独で又は他の成分とともに所望の形状に成形することで、所望の成形体を製造してよい。成分の組合せ方法及び成形方法は特に限定されず、所望の成形体に応じて選択してよい。成形方法としては、これらに限定されないが、切削成形法、発泡成形法などが使用可能である。造形物又は成形体は、鋼板、繊維強化プラスチック（例えば炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチック等）、無機フィラーを含む樹脂コンポジット、等の代替品として有用である。3Dプリント用造形材料、造形物又は成形体の好適な用途としては、産業用機械部品、一般機械部品、自動車・鉄道・車両・船舶・航空宇宙関連部品、電子・電気部品、建築・土木材料、生活用品、スポーツ・レジャー用品、風力発電用筐体部材、容器・包装部材、等を例示できる。

40

#### 【0150】

##### 樹脂組成物、3Dプリント用造形材料及び造形物の特性

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料及び造形物は、下記のような特性を有することができる。

50

## 【0151】

## &lt;引張降伏強度&gt;

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の引張降伏強度は、一態様において、20MPa以上、又は50MPa以上、又は80MPa以上であってよく、300MPa以下、又は200MPa以下、又は150MPa以下であってよい。

## 【0152】

## &lt;引張破断伸度&gt;

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の引張破断伸度は、一態様において、2%以上、又は3%以上、又は5%以上であってよく、200%以下、又は100%以下、又は20%以下であってよい。

## 【0153】

## &lt;曲げ弾性率&gt;

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の曲げ弾性率は、一態様において、2.0GPa以上、又は2.5GPa以上、又は3.0GPa以上、又は3.5GPa以上、又は3.7GPa以上、又は3.9GPa以上であってよく、20.0GPa以下、又は10.0GPa以下、又は8.0GPa以下であってよい。

## 【0154】

<250 重量減少率 (T<sub>250</sub>)>

樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の250 重量減少率 (T<sub>250</sub>) は、成形時の熱劣化を回避し、造形物の機械強度を良好にする観点から、好ましくは、1.5%以下、又は1.4%以下、又は1.3%以下である。上記250 重量減少率は低い方が望ましいが、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の製造容易性の観点から、一態様において、0.01%以上、又は0.1%以上、又は0.3%以上であってよい。樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の250 重量減少率 (T<sub>250</sub>) は、TG分析において、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物である試料を250、窒素フロー下で2時間保持した時の重量減少率である。当該試料を窒素フロー100ml/min中で、室温から150まで昇温速度：10/minで昇温し、150で1時間保持した後、150から250まで昇温速度：10/minで昇温し、そのまま250で2時間保持する。250に到達した時点での重量W<sub>0</sub>を起点として、2時間250で保持した後の重量をW<sub>1</sub>とし、下記式より求める。

$$250 \text{ 重量変化率} (\%) : (W_1 - W_0) / W_0 \times 100$$

## 【0155】

## &lt;表面粗さ&gt;

本実施形態の樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物は、低い表面粗さを有することで加飾性及び外観に優れることができる。樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の算術平均表面粗さR<sub>a</sub>は、好ましくは、0.5μm以下、又は0.4μm以下、又は0.3μm以下である。算術平均表面粗さR<sub>a</sub>は、樹脂組成物、3Dプリント用造形材料又は造形物の製造容易性の観点から、一態様において、0.001μm以上、又は0.01μm以上、又は0.1μm以上であってよい。

## 【実施例】

## 【0156】

以下、実施例及び比較例に基づき、本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0157】

## &lt;測定方法&gt;

## [白色度測定]

分光白色度計・色差計(日本電色工業株式会社製 PF700型)を使用し、「紙・板紙及びパルプのISO白色度拡散青色光反射率の測定方法(JIS P 8148・ISO 2470)」にて測定した。セルロース原料又はセルロース微細繊維のスラリーを、目付け50g/m<sup>2</sup>以上となるように、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)製メンブレ

10

20

30

40

50

ンフィルターを備えた吸引濾過装置で抄紙し、80 で平衡水分になるまで乾燥して、セルロースシートを作製し、上記測定に供した。

【0158】

[セルロース原料中又はセルロース微細繊維中の、セルロースと結合したハロゲンの含有量の測定]

(浸漬・濾過処理)

セルロース原料又はセルロース微細繊維を純水中で、25 及び48時間にて浸漬処理した。具体的には、セルロース原料又はセルロース微細繊維を全容量200mLのガラス製ビーカー中に固形分2質量%で純水に浸漬し、3-1モーター(HEIDON製BL-600型、SUS製プロペラ翼、100rpm)で1時間攪拌後に静置した。次いで、テフロン(登録商標)製メンブレンフィルター(目開き1 $\mu$ m)を用いて減圧濾過し、目付10g/m<sup>2</sup>のシートを作製し、70 の通風オープン中で水分10質量%以下になるまで濾過乾燥を行って、処理後セルロース原料又は処理後セルロース微細繊維を得た。

10

【0159】

(ハロゲン含有量測定)

石英製の試料ポートに、上記の処理後セルロース原料又は処理後セルロース微細繊維を50mg量りとした。試料ポートを電気炉(株式会社三菱化学アナリティック製)にセットし1000 で燃焼した。燃焼により発生したガスは、冷却部を経て常温となり、フッ素樹脂製のチューブを通して吸収液(吸収液は、酒石酸イオン10mg/L、過酸化水素600mg/L、炭酸ナトリウム2.7mmol/L、炭酸水素ナトリウム0.3mmol/Lをイオン交換水に溶解したもの)にバブリングされた。この吸収液をフッ素樹脂製のチューブを通してイオンクロマト分析装置(THERMOFISHER製 INTEGRION CT型)を使用してハロゲンを定量した。この際、乾燥減量法(セルロース試料2.00gをガラス製秤量ビンに導入し、60 で15時間、その後、105 で2時間乾燥し、デシケータ内で恒量した後、重量を測定し以下の式で求める。水分量(質量%) = (乾燥前の試料重量 - 乾燥後の試料重量) / (乾燥前の試料重量) × 100)によって、処理後セルロース原料中又は処理後セルロース微細繊維中の水分量を差し引いた。最終的に、処理後セルロース原料又は処理後セルロース微細繊維の乾燥質量(すなわち水を含まない状態)あたりに換算した値(質量ppm)を、セルロースと結合したハロゲンの含有量とした。

20

30

【0160】

[繊維形状自動分析計測定]

セルロース原料又はセルロース微細繊維の形状特徴は、繊維形状自動分析装置(TechPap社製 Morphineo)を用い、以下の方法で評価した。

【0161】

試料(セルロース原料又はセルロース微細繊維)を純水に分散し、1Lの水分散体を調製した。試料の固形分濃度は0.003~0.005質量%とした。なお、希釈前の試料が2質量%未満の水分散体である場合には、スパチュラで攪拌し、2質量%以上の水分散体、含水ケーキ若しくは粉末状等である場合には、高せん断ホモジナイザー(IKA製、商品名「ウルトラタラックスT18」)を用い処理条件:回転数25,000rpm×5分間で分散処理を行った。

40

【0162】

次に、上記で調製した水分散体をオートサンプラーに供して測定を行った。得られた測定結果をtxt形式で出力し、測定結果より各形状パラメータを抽出、又は算出した。なお、各パラメータは測定結果のうち次の値を利用した。

【0163】

1)長さ加重平均繊維長: Mean length-weighted Length [ $\mu$ m]

2)繊維長3mm以上の繊維の割合: 1)の繊維長分布のヒストグラムから、全繊維に占める繊維長3mm以上の繊維の本数の割合を以下の式から算出した。

50

繊維長 3 mm 以上の繊維の割合 (%) = 繊維長 3 mm 以上の繊維の本数 / 全測定本数  
 $\times 100$

3) 平均繊維径: Mean fiber width [ $\mu\text{m}$ ]

【0164】

[グルコース含有率測定]

セルロース原料の構成糖分析によるグルコース含有率は米エネルギー省の国立再生可能エネルギー研究所の分析手順 (Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Crocker, D.: Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. National Renewable Energy Laboratory (NREL), USA, 2008.) を参考に、以下の方法で測定した。

10

試料 200 mg に 72% 硫酸を 3 ml 加えて、30 で 1 時間膨潤させたのち、純水 84 ml で 125 ml の耐圧ビンに流し込み、120 で 1 時間加水分解させた。その後、1 G - 3 ガラスフィルター (105 で恒量したもの) で熱いうちに吸引ろ過し、固液分離後、濾液を 100 ml に定容し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (FL 検出法) にて、以下の条件で構成糖を定量した。高速液体クロマトグラフィーの測定条件は、以下のとおりである。装置: 島津製作所製 HPLC - 20A 型、カラム: Shodex Asahipak NH2P - 50 4E、移動相: 水 / アセトニトリル = 20 / 80 (体積比)、流量 1.0 mL / min、検出器: RI、カラム温度: 30。

【0165】

[DS]

20

化学修飾セルロース原料及び化学修飾セルロース微細繊維の置換度 (DS) は、赤外分光計 (日本分光製、FT / IR - 6200) を用い、以下の方法で評価した。

(多孔質シートの作製)

まず、湿潤ケーキを tert - ブタノール中に添加し、さらにミキサー等で凝集物が無い状態まで分散処理を行った。微細セルロース繊維固形分重量 0.5 g に対し、濃度が 0.5 質量% となるように調整した。得られた tert - ブタノール分散液 100 g をろ紙上で濾過した。濾過物はろ紙から剥離させずに、ろ紙と共により大きな紙 2 枚の間に挟み、かつ、そのより大きな紙の縁をおもりで押さえつけながら、150 のオープンにて 5 分間乾燥させた。その後、ろ紙を剥離して歪みの少ない多孔質シートを得た。このシートの透気抵抗度がシート目付 10 g / m<sup>2</sup> あたり 100 sec / 100 ml 以下のものを多孔質シートとし、測定サンプルとして使用した。

30

23、50% RH の環境で 1 日静置したサンプルの目付 W (g / m<sup>2</sup>) を測定した後、王研式透気抵抗試験機 (旭精工 (株) 製、型式 EG01) を用いて透気抵抗度 R (sec / 100 ml) を測定した。この時、下記式に従い、10 g / m<sup>2</sup> 目付あたりの値を算出した。

目付 10 g / m<sup>2</sup> あたり透気抵抗度 (sec / 100 ml) =  $R / W \times 10$

【0166】

(測定)

多孔質シートの 5 か所の ATR - IR 法による赤外分光スペクトルを、フーリエ変換赤外分光光度計 (JASCO 社製 FT / IR - 6200) で測定した。赤外分光スペクトル測定は以下の条件で行った。

40

積算回数: 64 回、

波数分解能: 4 cm<sup>-1</sup>、

測定波数範囲: 4000 ~ 600 cm<sup>-1</sup>、

ATR 結晶: ダイヤモンド、

入射角度: 45°

【0167】

得られた IR スペクトルより、IR インデックスを、下記式:

IR インデックス =  $H_{1730} / H_{1030}$

に従って算出した。式中、H<sub>1730</sub> 及び H<sub>1030</sub> は 1730 cm<sup>-1</sup>、1030 cm<sup>-1</sup>

50

(セルロース骨格鎖 C - O 伸縮振動の吸収バンド)における吸光度である。ただし、それぞれ  $1900\text{ cm}^{-1}$  と  $1500\text{ cm}^{-1}$  を結ぶ線と  $800\text{ cm}^{-1}$  と  $1500\text{ cm}^{-1}$  を結ぶ線をベースラインとして、このベースラインを吸光度 0 とした時の吸光度を意味する。

そして、各測定場所の平均置換度を IR インデックスより下記式に従って算出し、その平均値を DS とした。

$$DS = 4.13 \times \text{IR インデックス}$$

【0168】

[結晶化度]

セルロース原料の結晶化度は、X線回折装置(リガク社製、MiniFlex II)を用い、以下の方法で評価した。

前述の多孔質シートのX線回折測定を行い、下記式より結晶化度を算出した。

$$\text{結晶化度}(\%) = [I(200) - I(\text{amorphous})] / I(200) \times 100$$

$I(200)$ : セルロース I 型結晶における 200 面 ( $2\theta = 22.5^\circ$ ) による回折ピーク強度

$I(\text{amorphous})$ : セルロース I 型結晶におけるアモルファスによるハローピーク強度であって、200 面の回折角度より  $4.5^\circ$  低角度側 ( $2\theta = 18.0^\circ$ ) のピーク強度 (X線回折測定条件)

装置 MiniFlex (株式会社リガク製)

操作軸 2 /

線源 CuK

測定方法 連続式

電圧 40 kV

電流 15 mA

開始角度  $2\theta = 5^\circ$

終了角度  $2\theta = 30^\circ$

サンプリング幅  $0.020^\circ$

スキャン速度  $2.0^\circ / \text{min}$

サンプル: 試料ホルダー上に多孔質シートを貼り付け

【0169】

[樹脂の発泡性]

混練により得られた樹脂組成物(ダンベル成型体を幅 5 mm、長さ 10 mm に切り出したもの、若しくは径 2 mm、長さ 4 mm のペレット)を、高分解能 3D X 線顕微鏡(リガク製 nano 3DX)を用いて、X 線条件を X 線管電圧 / 管電流 40 kV / 30 mA (X 線ターゲット: Cu)、撮影条件を  $180^\circ$  回転、投影数 1500 枚、露光時間 24 秒 / 枚、空間解像度  $0.54\ \mu\text{m} / \text{pixel}$  として測定し、ソフトによりポイド率を測定した。ポイド率が 0.1 体積% 以下を、0.1 体積% を超え 0.5 体積% 以下を○、0.5 体積% を超え 1.0 体積% 以下を、1.0 体積% を超えたものを×とした。

【0170】

[樹脂の熱安定性]

混練により得られた樹脂組成物(ダンベル成型体)を、チャック付きポリエチレンの袋に入れ、100 で 1 か月保存後に、常温に戻し 1 日放置した後、ISO の方法に従い、曲げ強度を測定した。保存前との比較において、曲げ強度の保持率が 95% 以上を、90% 以上 95% 未満を○、85% 以上 90% 未満を、85% 未満を×とした。

【0171】

[樹脂のリサイクル性]

実施例 1 で記載する方法で成型した樹脂組成物(ダンベル成型体)を、カッターで 5 mm 以下にカットし、超遠心粉砕機(Retsch 社製 ZM 200 型、スクリーン目開き 2 mm、回転数 10000 rpm)で 2 パス処理した。実施例 1 で記載する方法で、熔融混練と射出成型を行い、これを 5 回繰り返した後に、曲げ強度を測定した。保存前との比較において、曲げ強度の保持率が 95% 以上を、90% 以上 95% 未満を○、85%

10

20

30

40

50

以上90%未満を、85%未満を×とした。

#### 【0172】

##### [装置の腐食]

溶融混練前後の小型混練機(DSM社製、Explore MC 15HT)の混練部の内部金属表面の焦げ付きを目視で評価した。溶融混練終了後に、ポリエチレンを溶融(温度:140、回転数:200rpmで20分間混練)、押し出し内部を洗浄した。その後、混練部を室温まで冷却し、アセトンで内部を拭きあげた。溶融混練前の金属光沢と、溶融混練後の金属光沢との比較において、全く遜色ないものを、部分的にくすみがみられるものを、全体的に薄くくすみがみられるものを、全体的に濃くくすみがみられるものを×とした。

10

#### 【0173】

##### <セルロース微細繊維及び樹脂組成物の製造>

##### (実施例1)コットンリンターパルプ(CLP)

コットン粗リンターを使用し、ラボで乾式スクリーン処理を施し、2-8mm画分を採取した。次に、得られた粗リンター400gを4L容量のオートクレーブに導入し、活性アルカリ添加率18( $(NaOH(g) + Na_2S(g)) / 水1L$ )、硫化度28%( $Na_2S(g) / 全アルカリ(g) \times 100$ )、液比4.5(液/固形分)、初期温度90、蒸解温度155、時間150分で蒸解した。蒸解後の粗リンターを、純水で10倍希釈し、デカンテーションを4回繰り返すことにより洗浄した。次いで、セントル式脱水機(目開き200 $\mu$ mのろ布を装着)で固形分25質量%まで脱水した。

20

#### 【0174】

上記で得た粗リンターを乾燥し、乾燥物70.0gをポリエチレン(PE)製のポリ瓶に入れ、反応時の固形分濃度が10質量%になるように、純水を加えて封入した。その後、容器ごと恒温水槽に浸漬し70で予備加熱した。予備加熱後、容器中の水に10質量%となるように水酸化ナトリウムを添加し、3-1モーターで攪拌し、水酸化ナトリウムを溶解させた。このスラリーを攪拌翼付きの2L容量のオートクレーブに導入し、90に昇温した後、酸素を入れて、内圧500kPaまで加圧し、60分間反応した。反応後のリンターをイオン交換水で洗浄し、次いで、セントル式脱水機(目開き200 $\mu$ mのろ布を装着)で固形分25質量%まで脱水し、セルロース原料を得た。

#### 【0175】

得られたセルロース原料の結晶化度は85%、グルコース含有率は98質量%であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表1に示す。

30

#### 【0176】

上記の操作を複数回繰り返し、回収したセルロース原料を、固形分1.0質量%になるように水に浸漬させ、ラボパルパー(相川鉄工社製)を用いて分散させた後、シングルディスクリファイナー(相川鉄工社製、SDR14型ラボリファイナー 加圧型DISK式)を用いて解繊した。このディスクリファイナーは、装置を介して配管で繋がった2つのタンク(タンクAとタンクB)を持つ。まずスラリーを投入したタンクAから該ディスクリファイナーを介してタンクBへ送液、貯蔵し、該タンクAのスラリーの処理を終えた段階で、連続的に該タンクBから該ディスクリファイナーを介して該タンクAへ送液、貯蔵する方法により、該ディスクリファイナーを通過した回数(パス回数)を制御して処理を行った。尚、該ディスクリファイナーの刃間調整機構には、ボールねじ式ジャッキと減速機を設けており、マイクロメートルの精度でシビアな刃間調整を行うことができる。また、目的の刃間距離に到達させた後の叩解処理中の刃間距離のぶれ幅は変位センサーによる測定で0.005mm以下であった。ディスクリファイナーの刃は刃幅4.0mm、刃溝比0.89の刃を使用し、刃間距離0.25mmで30パスさせた後、刃幅0.8mm、刃溝比0.53の刃を用いて刃間距離0.30mmで30パスさせた。

40

#### 【0177】

得られたスラリーを高圧ホモジナイザー(ニロ・ソアビ社製、NS3015H)にて80MPaで10パス処理した。高圧ホモジナイザー処理も上記ディスクリファイナー処理

50

と同様に2つのタンクを設け、高圧ホモジナイザー処理されたパス回数を制御して行った。

【0178】

得られたセルロース微細繊維を用いて、以下の手順にて射出成型による複合体を作製した。

1) セルロース微細繊維の湿潤ケーキを、ヘキサフルオロイソプロパノール(以下、HFIPと呼ぶ)(セルロース分散媒として)に固形分濃度1体積%になるようにホモジナイザー(IKA社製、ウルトララックスT18)を用いて回転数12000rpmで3分間の分散処理によって分散させた。

2) ポリアミド6(宇部興産社製、1013B)をHFIP(樹脂溶媒として)に固形分1質量%で溶解させた溶液を調製した。 10

3) 1)及び2)の液を、セルロース微細繊維とポリアミド6との固形分質量比が1:9になるように容器に入れ、自転・公転ミキサー(シンキー社製、あわとり練太郎 ARE-310)を用いて2000rpmで5分間混合した。

4) 得られた3)の混合液を離形フィルム(三井化学東セロ社製、X88B)上にキャストし、80のオーブンで1時間乾燥した。

5) 4)で得た離形フィルム上の固形物を卓上粉碎機(ラボネクスト社製、ミニスピードミル MS-05)で粉碎した。

6) 5)で得た粉末を真空乾燥機中で24時間以上乾燥させた。

7) 6)で得た乾燥物を小型混練機(DSM社製、Xpl ore MC 15HT)にて、温度:250、回転数:200rpmで20分間混練した。 20

8) 混練終了後、得られた樹脂組成物を射出成型機(Xpl ore IM12)に流し込み、ISO-37に準拠した多目的試験片を作製した。

【0179】

得られた試験片について、ISO 178に準拠した曲げ試験、及びISO 527に準拠した引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率4.0MPa以上、曲げ強度80MPa以上、引張弾性率3.5GPa以上、引張強度90MPa以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

【0180】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表1に示す。 30

【0181】

(実施例2)針葉樹晒クラフトパルプ(KBK P)

実施例1のセルロース原料の製法において、粗リンターを針葉樹木材チップに変更し、同様の操作でセルロース原料を得た。得られたセルロース原料の結晶化度は82%、グルコース含有率は92質量%であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表1に示す。

【0182】

このセルロース原料について、実施例1と同様にセルロース微細繊維、及び樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率4.0MPa以上、曲げ強度80MPa以上、引張弾性率3.5GPa以上、引張強度90MPa以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。 40

【0183】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表1に示す。

【0184】

(実施例3)広葉樹晒クラフトパルプ(LBK P)

実施例1のセルロース原料の製法において、粗リンターを広葉樹木材チップに変更し、同様の操作でセルロース原料を得た。得られたセルロース原料の結晶化度は80%、グルコース含有率は89質量%であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色 50

度の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 5 】

このセルロース原料について、実施例 1 と同様にセルロース微細繊維、及び樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率 4.0 MPa 以上、曲げ強度 80 MPa 以上、引張弾性率 3.5 GPa 以上、引張強度 90 MPa 以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

【 0 1 8 6 】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を測定した結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 7 】

(実施例 4) コットンリントーパルプ (CLP)

漂白コットンリントーパルプ (中国産、塩素漂白品) を用いて、以下の方法でセルロース原料を調製した。シュレッダーで 10 mm 角に細断したリントーパルプ 400 g を 4 L 容量のオートクレーブに導入し、初期温度 90、蒸解温度 155、時間 150 分で蒸解した。蒸解後のリントーを、純水で 10 倍希釈し、デカンテーションを 4 回繰り返すことにより洗浄した。次いで、セントル式脱水機 (目開き 200 μm のろ布を装着) で固形分 25 質量% まで脱水し、セルロース原料を得た。得られたセルロース原料の結晶化度は 85%、グルコース含有率は 98 質量% であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 8 8 】

このセルロース原料について、実施例 1 と同様にセルロース微細繊維、及び樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率 4.0 MPa 以上、曲げ強度 80 MPa 以上、引張弾性率 3.5 GPa 以上、引張強度 90 MPa 以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

【 0 1 8 9 】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 0 】

(実施例 5) コットンリントーパルプ (CLP)

実施例 1 で得られたセルロース原料を使用し、セルロース原料 400 g を 4 L 容量のオートクレーブに導入し、初期温度 90、蒸解温度 155、時間 150 分で蒸解した。蒸解後のリントーを、純水で 10 倍希釈し、デカンテーションを 4 回繰り返すことにより洗浄した。次いで、セントル式脱水機 (目開き 200 μm のろ布を装着) で固形分 25 質量% まで脱水した。この操作を 9 回繰り返し、加熱精製セルロース原料を得た。得られたセルロース原料の結晶化度は 72%、グルコース含有率は 98 質量% であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 1 】

このセルロース原料について、実施例 1 と同様にセルロース微細繊維、及び樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率 4.0 MPa 以上、曲げ強度 80 MPa 以上、引張弾性率 3.5 GPa 以上、引張強度 90 MPa 以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

【 0 1 9 2 】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表 1 に示す。

【 0 1 9 3 】

(実施例 6) コットンリントーパルプ (CLP)

実施例 5 の製造方法において、オートクレーブによる加熱精製操作を全 5 回繰り返し、加熱精製セルロース原料を得た。得られたセルロース原料の結晶化度は 83%、グルコース含有率は 98 質量% であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表 1 に示す。

10

20

30

40

50

## 【0194】

このセルロース原料について、実施例1と同様にセルロース微細繊維、及び樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率4.0MPa以上、曲げ強度80MPa以上、引張弾性率3.5GPa以上、引張強度90MPa以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

## 【0195】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表1に示す。

## 【0196】

(比較例1)コットンリターパルプ(CLP)

実施例4の漂白コットンリターパルプ(中国産、塩素漂白品)をシュレッダーで10mm角に細断したもののセルロース原料(得られたセルロース原料の結晶化度は85%、グルコース含有率は98質量%であった。このセルロース原料についてハロゲン含有量、白色度の測定結果を表1に示す。)として、実施例1と同様の操作でセルロース微細繊維及び樹脂組成物を調製した。

## 【0197】

得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率4.0MPa以上、曲げ強度80MPa以上、引張弾性率3.5GPa以上、引張強度90MPa以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。

## 【0198】

この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果を表1に示す。この樹脂組成物においては、いずれの項目の結果も実用上満足がいくものではなかった。特に、溶融混練後の装置内部を観察すると僅かに金属表面に酸化物が付着したような跡がみられた。

## 【0199】

(実施例7)アセチル化コットンリターパルプ

実施例1の製造方法において得られたセルロース原料を使用し、セルロースが固形分5.8質量%、炭酸カリウムが1.1質量%となるようにジメチルスルホキシド(DMSO)に分散し、このスラリー30Lを全容量50Lの反応容器に仕込み、均質に攪拌しながら60に加温した。そこに酢酸ビニル(反応液に対し4.4質量%)を加え、所定の置換度になるまでアセチル化を行った。反応中、置換度DSは適宜測定され、DSが1.0以上となったところで、水を3L加え反応を終了した。この反応液は、加圧濾過器でセルロース固形分に対し50質量倍の純水を用いて攪拌、濾過を繰り返して溶媒等を充分洗浄し、アセチル化セルロース繊維の湿潤ケーキを得た。ここで化学修飾前に対する化学修飾後の平均繊維長の維持率は95%であった。

## 【0200】

このアセチル化セルロースを実施例1の方法で微細化処理し、セルロース微細繊維を得た。セルロース微細繊維のDSは、0.85であった。この微細繊維を用い、実施例1と同様の方法で樹脂組成物を調製した。得られた樹脂組成物の曲げ試験及び引張試験による評価を行った。結果は、曲げ弾性率4.0MPa以上、曲げ強度80MPa以上、引張弾性率3.5GPa以上、引張強度90MPa以上であり、良好な樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した。発泡性、熱安定性、リサイクル性は、装置の腐食はであり、実用上問題ないものが得られた。

## 【0201】

(実施例8)

実施例1の製造方法において、使用する樹脂をポリアセタールコポリマー(オキシメチレンユニットに加えて4モル%のオキシエチレンユニットを含む)に変更した以外は実施例1と同様に行い、樹脂組成物を作製して発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した。いずれの項目も○以上(具体的には、発泡性及び装置の腐食が、熱安

10

20

30

40

50

定性及びリサイクル性が ) であり、問題ないものが得られた。

【 0 2 0 2 】

( 比較例 2 )

比較例 1 の製造方法において、使用する樹脂をポリアセタールコポリマー ( オキシメチレンユニットに加えて 4 モル % のオキシエチレンユニットを含む ) に変更した以外は比較例 1 と同様に行い、樹脂組成物を作製して発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した。いずれの項目も 以下 ( 具体的には、発泡性が ×、熱安定性、リサイクル性及び装置の腐食が ) であり、実用上満足がいくものが得られなかった。

【 0 2 0 3 】

( 実施例 9 )

実施例 1 の製造方法において、使用する樹脂をポリプロピレンに変更し、使用するセルロース分散媒及び樹脂溶媒をトルエンに変更した以外は実施例 1 と同様に行い、樹脂組成物を作製して発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した。いずれの項目も であり、問題ないものが得られた。

【 0 2 0 4 】

( 比較例 3 )

比較例 1 の製造方法において、使用する樹脂をポリプロピレンに変更し、使用するセルロース分散媒及び樹脂溶媒をトルエンに変更した以外は比較例 1 と同様に行い、樹脂組成物を作製して発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した。この樹脂組成物について、発泡性、熱安定性、リサイクル性、及び装置の腐食を評価した結果、いず

【 0 2 0 5 】

( 実施例 1 0 )

実施例 1 で得られたセルロース微細繊維水分散体を用いて、以下の手順にて複合体を作製した。

得られたセルロース微細繊維水分散体に対して加圧ろ過を行い、固形分率 : 1 0 質量 % の水分散体とした。このセルロース微細繊維水分散体に P E G 2 0 0 0 0 を、セルロース微細繊維 7 0 質量部に対し、3 0 質量部添加したのち、公転・自転方式の攪拌機 ( プライミクス社製 ハイビスミックス 2 P - 1 ) を用いて約 4 0 で真空乾燥させることにより、セルロース微細繊維粉体を得た。

シリンダーブロック数が 1 3 個ある、L / D が 5 2 の二軸押出機 ( 東芝機械 ( 株 ) 製の T E M S X シリーズ押出機 ) を用い、シリンダー 5 にサイドフィード口を設置して該位置より原料供給を可能とし、またシリンダー 1 2 で減圧吸引するためのベントポートを設置して揮発成分及び共存空気を除去できるようにした。

スクリー構成としては、シリンダー 1 ~ 2 を搬送スクリーとし、シリンダー 3 ~ 4 にかけて 2 個の時計回りネーディングディスク ( 送りタイプネーディングディスク : 以下、R K D ) と、引き続いての 1 個のニュートラルネーディングディスク ( 無搬送タイプネーディングディスク : 以下、N K D ) と引き続いての反時計回りスクリーを配して予備混合ゾーンとし、サイドフィードゾーンであるシリンダー 5 を搬送スクリーとし、シリンダー 6 ~ 7 にかけて 1 個の R K D と 2 個の N K D、引き続いての 1 個の反時計回りスクリーを配して、熔融混練ゾーンとした。シリンダー 8 ~ 9 までを搬送スクリーとし、シリンダー 1 0 に 1 個の R K D と、引き続いての 1 個の N K D と引き続いての反時計回りスクリーを配して混練ゾーンとした。シリンダー 1 1 ~ 1 3 は搬送スクリーとし、脱揮ゾーンとした。

シリンダー 1 を水冷、その他のシリンダーを 2 5 0 に設定した押出機のシリンダー 1 より、ポリアミド 6 ( 宇部興産社製、1 0 1 3 B ) 8 5 . 7 質量部と、セルロース微細繊維粉体 1 4 . 3 質量部との混合物をフィードして混練し、ストランド状に押出した。ストランドをストランドカッターで切断し、樹脂組成物ペレットを得た。この樹脂組成物ペレットについて、発泡性を評価した結果、 であり、問題ないものが得られた。

【 0 2 0 6 】

10

20

30

40

50

(比較例 4)

比較例 1 で得られたセルロース微細繊維水分散体を用いて、実施例 10 と同様の方法により樹脂組成物ペレットを得た。この樹脂組成物ペレットについて、発泡性を評価した結果、であり、実用上満足がいくものが得られなかった。

【0207】

<異形押出成形体の製造>

(実施例 11)

実施例 10 の樹脂組成物ペレットを用い、異型押出成形を行った。図 3 ( 図中数値はミリメートル単位 ) に示す断面形状のダイスを具備した口径 40 mm 単軸押出機を使用し、成形温度 250 、スクリュ回転数 20 rpm でペレットを押し出した後、水温 25 の冷却水を蓄えた長さ 2 m の水槽中でダイスと同断面のサイジングダイスを使用して賦形し、異形押出成形体を得た。

10

【0208】

(実施例 12)

ガラス繊維強化ポリアミド 6 ( 宇部興産社性、1015GC3 ) 92.8 質量部と、セルロース微細繊維粉体 7.2 質量部との混合物をフィードして混練した以外は実施例 10 と同様にして樹脂組成物ペレットを得た後、実施例 11 と同様に異型押出成形を行い、異形押出成形体を得た。

【0209】

(実施例 13)

ポリアミド 6 ( 宇部興産社製、1013B ) 82.8 質量部と、炭素繊維 ( 東レ製、トレカ T300 ) 10 質量部と、セルロース微細繊維粉体 7.2 質量部との混合物をフィードして混練した以外は実施例 10 と同様にして樹脂組成物ペレットを得た後、実施例 11 と同様に異型押出成形を行い、異形押出成形体を得た。

20

【0210】

<3Dプリントによる造形物の製造>

(実施例 14)

実施例 10 の樹脂組成物ペレットを用い、株式会社 3Dプリンティングコーポレーション製の 3devofilamentエクストルーダー ( ノズル径 1.7 mm ) を用いて、ノズル温度 250 、スクリュ回転速度 3.5 rpm、巻取速度 0.02 ~ 0.1 m/s の自動制御条件で、空冷条件で引き取り、フィラメント状造形材料のモノフィラメントを得た。

30

続いて、上記フィラメント状造形材料を、キヤノン社製の FUNMAT HT 熱溶解積層法 3Dプリンターを用いて、ノズル温度 210 、プラットフォーム温度 80 、積層ピッチ 0.3 mm、造形速度 30 mm/秒の条件で、ISO 294-3 に準拠した多目的試験片と同形状の造形物を得た。

【0211】

40

50

【表 1】

表 1

項目	単位	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
セルロス原料の種類	—	CLP	NBKP	LBKP	CLP	CLP	CLP	CLP	CLP
化学修飾	—	未修飾	未修飾	未修飾	未修飾	未修飾	未修飾	7-アセチル化	未修飾
セルロス原料のハロゲン含有量	質量ppm	70	130	210	290	50	50	150	320
セルロス原料の塩素含有量	質量ppm	70	130	210	290	50	50	150	320
セルロス原料の白色度	%	80	80	80	85	55	75	75	80
セルロス微細繊維のハロゲン含有量	質量ppm	60	120	190	250	50	100	140	280
セルロス微細繊維の塩素含有量	質量ppm	60	120	190	250	50	100	140	280
セルロス微細繊維の平均繊維長	μm	650	600	590	690	550	590	600	620
樹脂の曲げ弾性率	Gpa	5.5	5.1	4.8	4.6	5.0	5.2	5.9	4.1
樹脂の曲げ強度	MPa	135	120	105	90	115	125	150	84
樹脂の引張弾性率	Gpa	6.0	5.8	5.3	5.0	5.5	5.9	6.5	4.3
樹脂の引張強度	MPa	115	110	105	100	105	113	130	93
樹脂の発泡性	—	◎	◎	○	△	◎	◎	◎	×
樹脂の熱安定性	—	◎	◎	○	○	△	◎	◎	×
樹脂のワイル性	—	○	○	○	△	△	○	◎	×
装置の腐食	—	○	○	○	△	○	○	○	×

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0212】

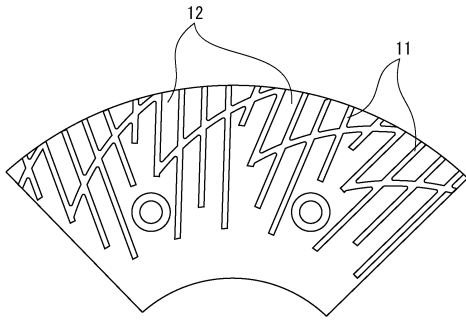
本発明のセルロス微細繊維及びそれを製造する方法を樹脂組成物の製造に使用することで、セルロス微細繊維を樹脂と複合化する際の樹脂の分解、及び、混練装置、成型装置等の装置内部の腐食を抑制できる。これにより、長期保存時の安定性に優れ、マテリアルリサイクルのように溶融混練に伴う熱履歴を複数回経ても安定な樹脂組成物を提供できる。

50

【 図面 】

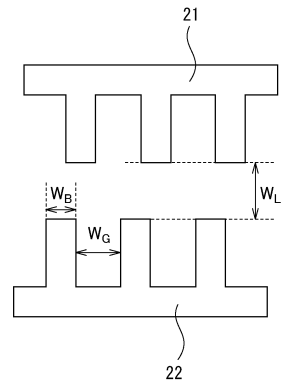
【 図 1 】

図1



【 図 2 】

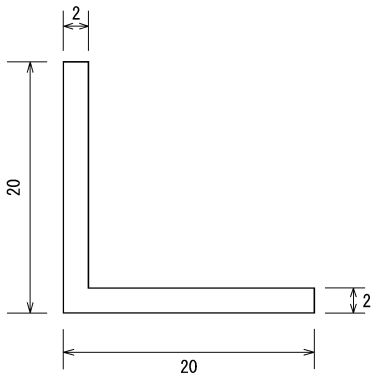
図2



10

【 図 3 】

図3



20

30

40

50

---

フロントページの続き

(51)国際特許分類

**B 3 3 Y 10/00 (2015.01)**

F I

B 3 3 Y 80/00

B 3 3 Y 10/00

テーマコード (参考)

旭化成株式会社内

F ターム (参考) 4C090 AA03 AA04 BA24 BB12 BC10 BD01 CA01 DA40  
4L035 AA04 BB03 BB11 FF00 FF01